

**RESIST MATERIAL AND PATTERN-FORMING METHOD**

**Publication number:** JP2001296659 (A)

**Publication date:** 2001-10-26

**Inventor(s):** HATAKEYAMA JUN; KANOU TAKESHI; HASEGAWA KOJI; NISHI TSUNEHIRO;  
WATANABE TAKESHI

**Applicant(s):** SHINETSU CHEMICAL CO

**Classification:**

- **international:** *G03F7/039; C08K5/3412; C08L101/00; C08L101/02; G03F7/004; H01L21/027;*  
*G03F7/039; C08K5/00; C08L101/00; G03F7/004; H01L21/02; (IPC1-7): G03F7/039;*  
*C08K5/3412; C08L101/00; C08L101/02; G03F7/004; H01L21/027*

- **European:**

**Application number:** JP20000108838 20000411

**Priority number(s):** JP20000108838 20000411

Abstract of **JP 2001296659 (A)**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a resist material having superior sensitivity and resolution, particularly in ArF excimer laser lithography, being advantageous also to etching because film thickness can be increased and capable of easily forming a fine pattern perpendicular to a substrate.  
**SOLUTION:** In the resist material containing a base resin, an acid forming agent, a solvent and a basic compound, the basic compound is a polycyclic compound containing only one nitrogen atom in the ring.

---

Data supplied from the *esp@cenet* database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-296659  
(P2001-296659A)

(43) 公開日 平成13年10月26日 (2001. 10. 26)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
G 0 3 F 7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039	6 0 1 2 H 0 2 i
C 0 8 K 5/3412		C 0 8 K 5/3412	4 J 0 0 2
C 0 8 L 101/00		C 0 8 L 101/00	
101/02		101/02	
G 0 3 F 7/004	5 0 1	G 0 3 F 7/004	5 0 1
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 34 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-108838 (P2000-108838)

(22) 出願日 平成12年4月11日 (2000. 4. 11)

(71) 出願人 000002060

信越化学工業株式会社  
東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72) 発明者 畠山 潤

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1  
信越化学工業株式会社合成技術研究所内

(72) 発明者 金生 剛

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1  
信越化学工業株式会社合成技術研究所内

(74) 代理人 100079304

弁理士 小島 隆司 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 レジスト材料及びパターン形成方法

(57) 【要約】

【解決手段】 ベース樹脂、酸発生剤、溶剤及び塩基性化合物を含有するレジスト材料において、塩基性化合物が多環式化合物であって、環内に窒素原子を1個だけ含む化合物であることを特徴とするレジスト材料。

【効果】 本発明のレジスト材料は、特にArFエキシマレーザーリソグラフィにおいて、感度、解像性に優れ、また厚膜化が可能なためエッチングにも有利であるために、微細でしかも基板に対して垂直なパターンを容易に形成することができるという特徴を有する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ベース樹脂、酸発生剤、溶剤及び塩基性化合物を含有するレジスト材料において、塩基性化合物が多環式化合物であって、環内に窒素原子を1個だけ含む化合物であることを特徴とするレジスト材料。

【請求項2】 多環構造を有する塩基性化合物が、架橋環を有する構造の塩基性化合物であることを特徴とする請求項1記載のレジスト材料。

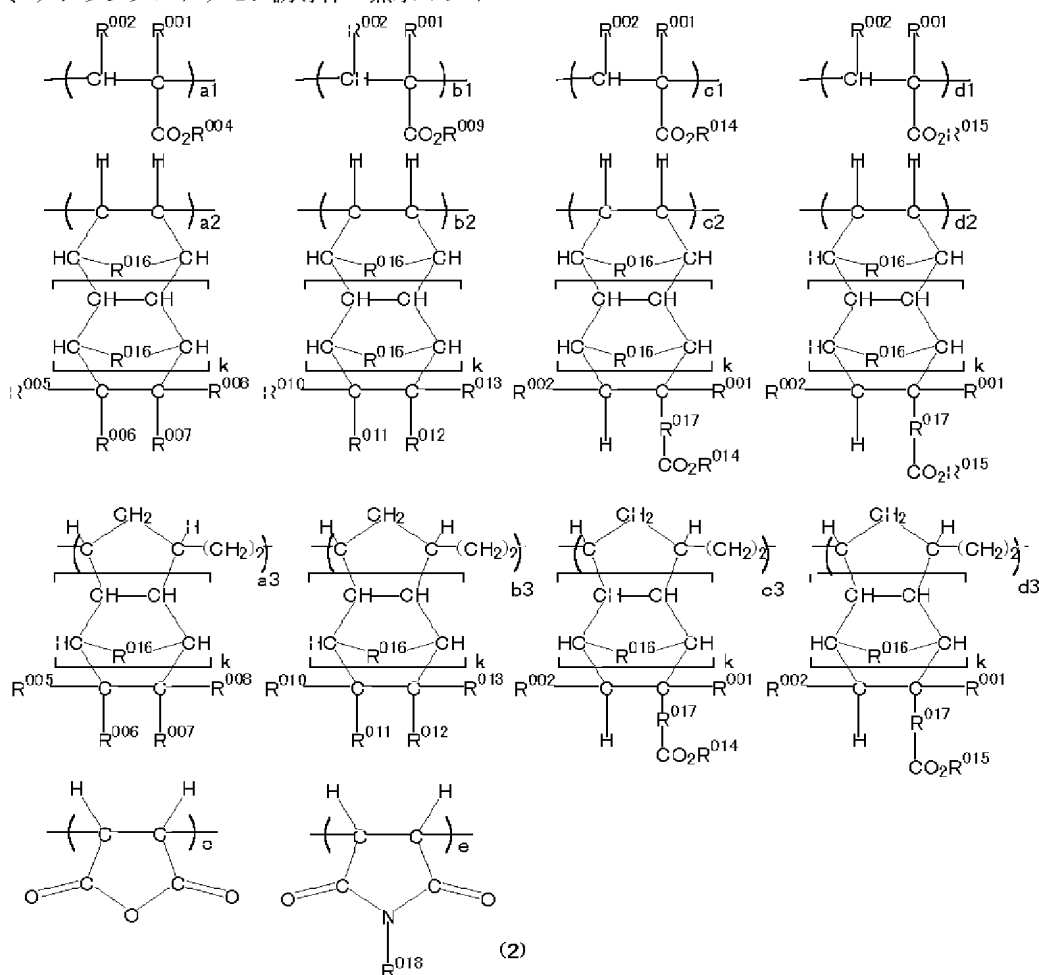
【請求項3】 ベース樹脂が、脂環式構造を含む高分子構造体であることを特徴とする請求項1又は2記載のレジスト材料。

【請求項4】 ベース樹脂が、ポリアクリル酸及びその誘導体、ノルボルネン誘導体-無水マレイン酸交互重合体及びポリアクリル酸又はその誘導体との3もしくは4元共重合体、テトラシクロドデセン誘導体-無水マレ

ン酸交互重合体及びポリアクリル酸又はその誘導体との3もしくは4元共重合体、ノルボルネン誘導体-マレイミド交互重合体及びポリアクリル酸又はその誘導体との3もしくは4元共重合体、テトラシクロドデセン誘導体-マレイミド交互重合体及びポリアクリル酸又はその誘導体との3もしくは4元共重合体、ポリノルボルネン、及びメタセシス開環重合体から選択される1種又は2種以上の高分子重合体であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項記載のレジスト材料。

【請求項5】 ベース樹脂が、下記一般式(2)で示される繰返し単位を有する重量平均分子量1,000～500,000の高分子化合物であることを特徴とする請求項4記載のレジスト材料。

【化1】



(式中、 $R^{001}$ は水素原子、メチル基又は $CH_2CO_2R^{003}$ を示す。 $R^{002}$ は水素原子、メチル基又は $CO_2R^{003}$ を示す。 $R^{003}$ は炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。 $R^{004}$ は水素原子、又は炭素数1～15のカルボキシ基又は水酸基を含有する1個の炭化水素基を示す。 $R^{005} \sim R^{008}$ の少なくとも1個は炭素数1～15のカルボキシ基又は水酸基を含有する1個

の炭化水素基を示し、残りはそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。 $R^{005} \sim R^{008}$ は互いに環を形成していてもよく、その場合には $R^{005} \sim R^{008}$ の少なくとも1個は炭素数1～15のカルボキシ基又は水酸基を含有する2個の炭化水素基を示し、残りはそれぞれ独立に単結合又は炭素数1～15の直鎖状、分岐状、環状のアルキレン基を

示す。R<sup>009</sup>は炭素数3～15の-CO<sub>2</sub>-部分構造を含有する1価の炭化水素基を示す。R<sup>010</sup>～R<sup>013</sup>の少なくとも1個は炭素数2～15の-CO<sub>2</sub>-部分構造を含有する1価の炭化水素基を示し、残りはそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。R<sup>010</sup>～R<sup>013</sup>は互いに環を形成していてもよく、その場合にはR<sup>010</sup>～R<sup>013</sup>の少なくとも1個は炭素数1～15の-CO<sub>2</sub>-部分構造を含有する2価の炭化水素基を示し、残りはそれぞれ独立に単結合又は炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基を示す。R<sup>014</sup>は炭素数7～15の多環式炭化水素基、又は多環式炭化水素基を含有するアルキル基を示す。R<sup>015</sup>は酸不安定基を示す。R<sup>016</sup>はメチレン基又は酸素原子を示す。R<sup>017</sup>は単結合、又は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基であり、ヘテロ原子を含む置換基を含んでもよい。R<sup>018</sup>は水素原子又は炭素数1～10のアルキル基を示す。kは0又は1である。a<sub>1</sub>、a<sub>2</sub>、a<sub>3</sub>、b<sub>1</sub>、b<sub>2</sub>、b<sub>3</sub>、c<sub>1</sub>、c<sub>2</sub>、c<sub>3</sub>、d<sub>1</sub>、d<sub>2</sub>、d<sub>3</sub>、eは0以上1未満の数であり、a<sub>1</sub>+a<sub>2</sub>+a<sub>3</sub>+b<sub>1</sub>+b<sub>2</sub>+b<sub>3</sub>+c<sub>1</sub>+c<sub>2</sub>+c<sub>3</sub>+d<sub>1</sub>+d<sub>2</sub>+d<sub>3</sub>+e=1を満足する。)【請求項6】

ベース樹脂、酸発生剤、溶剤及び請求項1又は2で示される塩基性化合物を含有し、請求項3、4又は5記載のベース樹脂が現像液に不溶もしくは難溶であって、酸によって現像液に可溶となるものである化学増幅ポジ型レジスト材料。

【請求項7】 ベース樹脂、酸発生剤、溶剤、請求項1又は2で示される塩基性化合物及び架橋剤を含有し、請求項3、4又は5記載のベース樹脂が現像液に溶解し、酸によって架橋剤が架橋することによって現像液に不溶となるものである化学増幅ネガ型レジスト材料。

【請求項8】 請求項1乃至7のいずれか1項記載のレジスト材料を基板上に塗布する工程と、加熱処理後フォトマスクを介して波長200nm以下の光で露光する工程と、必要に応じて加熱処理した後、現像液を用いて現像する工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、塩基物質として特定の構造を有する塩基性化合物を含有する波長200nm以下、特にArFエキシマレーザー、F2エキシマレーザー、EUV、X線、EB用レジスト材料、及びこのレジスト材料を用いたパターン形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】近年、LSIの高集積化と高速化に伴い、パターンルールの微細化が求められているなか、次世代の微細加工技術として遠紫外線リソグラフィーが有望視されている。中でもArFエキシマレーザー光を光源としたフォトリソグ

ラフィーは、0.2μm以下の超微細加工に不可欠な技術としてその実現が切望されている。

【0003】しかしながら、化学増幅型レジスト材料の欠点として、露光からPEB(Post Exposure Bake)までの放置時間が長くなると、ポジ型レジスト材料においてはパターン形成した際にラインパターンがT-トップ形状になる、即ちパターン上部が大きくなるという問題[PED(Post Exposure Delay)と呼ぶ]、又は塩基性の基板、特に窒化珪素、窒化チタン基板上での基板付近のパターンが大きくなるいわゆる裾引き現象という問題がある。T-トップ現象は、レジスト膜表面の溶解性が低下するためと考えられ、基板面での裾引きは、基板付近で溶解性が低下するためと考えられる。また、露光からPEBまでの間に酸不安定基の脱離の暗反応が進行して、ラインの残し寸法が小さくなるという問題も生じている。これらのことは、化学増幅レジスト材料の実用に供する場合の大きな欠点となっている。この欠点のため、従来の化学増幅ポジ型レジスト材料は、リソグラフィー工程での寸法制御を難しくし、ドライエッチングを用いた基板加工に際しても寸法制御を損ねるという問題がある[参考：W. Hinsberg, et al., J. Photopolym. Sci. Technol., 6(4), 535-546(1993)、T. Kumada, et al., J. Photopolym. Sci. Technol., 6(4), 571-574(1993)]。

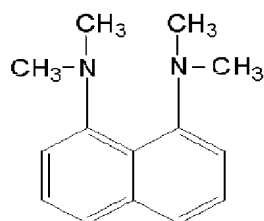
【0004】化学増幅ポジ型レジスト材料において、PEDあるいは基板面の裾引きの問題の原因は、空气中あるいは基板表面の塩基性化合物が大きく関与していると考えられている。露光により発生したレジスト膜表面の酸は空气中的塩基性化合物と反応、失活し、PEDまでの放置時間が長くなればそれだけ失活する酸の量が増加するため、酸不安定基の分解が起こり難くなる。そのため、表面に難溶化層が形成され、パターンがT-トップ形状となるものである。

【0005】ここで、塩基性化合物を添加することにより、空气中的塩基性化合物の影響を抑えることができるため、PEDにも効果があることはよく知られている。

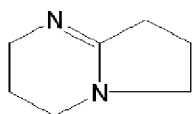
(特開平5-232706号、同5-249683号、同5-158239号、同5-249662号、同5-257282号、同5-289322号、同5-289340号、同6-194834号、同6-242605号、同6-242606号、同6-263716号、同6-263717号、同6-266100号、同6-266111号、同7-128859号、同7-92678号、同7-92680号、同7-92681号、同7-120929号、同7-134419号、同11-84660号、同11-327149号公報等記載)。塩基性化合物としては、窒素含有化合物がよく知られており、沸点150℃以上のアミン化合物もしくはアミド化

化合物が挙げられる。

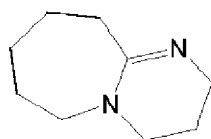
【0006】具体的には、ピリジン、ポリビニルピリジン、アニリン、N-メチルアニリン、N,N-ジメチルアニリン、o-トルイジン、m-トルイジン、p-トルイジン、2,4-トルチジン、キノリン、イソキノリン、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、2-ピロリドン、N-メチルピロリドン、イミダゾール、 $\alpha$ -ピコリン、 $\beta$ -ピコリン、 $\gamma$ -ピコリン、o-アミノ安息香酸、m-アミノ安息香酸、p-アミノ安息香酸、1,2-フェニレンジアミン、1,3-フェニレンジアミン、1,4-フェニレンジアミン、2-キノリンカルボン酸、2-アミノ-4-ニトロフェノール、2-(p-クロロフェニル)-4,6-トリクロロメチル-s-トリアジンなどのトリアジン化合物が挙げられる。これらの中では、特にピロリドン、N-メチルピロリドン、o-プロトンスポンジ



DBN: 1, 5-Diazabicyclo [4. 3. 0] -5-ene



DBU: 1, 8-Diazabicyclo [5. 4. 0] -7-ene



【0009】ArF露光用レジスト材料においても、塩基添加によって解像力と露光後安定性などが向上する。しかしながら、KrFレジスト材料に多用された芳香族環や複素環、アミド、イミドを有するものは193nmに強い吸収があるため用いることができず、アルキル系のアミンに限定される。193nmにおける酸発生剤の

アミノ安息香酸、m-アミノ安息香酸、p-アミノ安息香酸、1,2-フェニレンジアミンが挙げられる。

【0007】しかし、これらの窒素含有化合物は全て酸解離定数pKaが2~6の範囲で、T-トップ問題を緩和できるが、高反応性の酸不安定基を用いた場合の反応の制御、即ち酸拡散の制御ができない。弱塩基の添加は、特にPEDにおける暗反応が未露光部分で進行し、PEDにおけるライン寸法の縮小(スリミング)、ライン表面の膜減りを引き起こす。前記問題を解決するには、pKaが7以上の強塩基を添加するのがよい。しかし、pKaが高ければ高いほどいいわけではなく、超強塩基といわれるDBU、DBN、プロトンスポンジ、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイドなど4級アミンの添加においても十分な効果を得ることができない。

【0008】

【化2】

吸収が248nmに比べて数倍大きいため、レジストの高い透過率を維持して矩形なプロファイルを得るためには添加できる酸発生剤の量に制限がある。更に縮小投影露光装置に用いられる光学材料、主には投影レンズのコンパクションやソラリゼーションといった耐久性の問題のため、KrFに比べて数倍感度を上げなければなら

ず、クエンチャーとして働く塩基の添加量にも制限がある。KrF用のレジスト材料に比べてArF用のレジスト材料は、添加できる酸発生剤と塩基性化合物の量が極端に少ない。酸発生剤と塩基物質の添加量を少なくすると、レジストのコントラストが低下して解像力が低下するだけでなく、ラインエッジラフネスが増大し、環境安定性が低下する。よって、透明であることはもちろんのこと、解像力や安定性に対して更に効果的な塩基の開発が望まれていた。

【0010】本発明は上記要望に応えるためになされたもので、(1)高解像性レジスト材料、(2)該レジスト材料を用いたパターン形成方法を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、塩基性化合物として、多環式化合物であって、環内に窒素原子を1個だけ含む化合物を用いることが有効であることを知見した。

【0012】即ち、本発明者らは、KrF用に用いられる代表的なポリマー、例えばポリヒドロキシスチレンベースのポジ型レジスト材料における露光量と溶解速度の関係において、露光量を上げていったときの溶解速度が増大し始める領域のコントラスト、即ち傾きが解像性向上に対して極めて効果があることをシミュレーションや種々の実験結果より確かめた。そして、添加する塩基の種類によって、溶解の立ち上がりの傾きが大きく変化することが分かり、溶解の立ち上がりが非常に急峻な新規塩基を開発するに至った(特開平11-84639号公報)。

【0013】これに対して、ArFに用いるポリマーはカルボン酸によってアルカリ溶解コントラストを向上させることと、ポリヒドロキシスチレンベースレジスト材料に用いたアセタールがドライエッチング耐性と保存安定性に問題があり、カルボン酸の置換に用いることができないことがわかったため、脂環構造を持つ3級エステルが酸不安定基として用いられた。3級エステルは溶解の立ち上がり(10A/s以下)の傾きは急峻であるが、それ以降(10A/s以上)の溶解速度における傾きが緩いといった特徴があり、溶解の立ち上がりよりも

10A/s以上の溶解速度における傾きを急峻にできる塩基について詳細な検討を行った。

【0014】その結果、分子内に窒素原子を1個だけ含む多環式化合物、しかも環内に窒素原子を含む化合物が、特に10A/s以上の溶解コントラストを効果的に高める効果があり、ArF用レジスト材料における解像力向上と環境安定性向上に対する効果が高く、フォーカスマージン拡大効果も高いことを見出し、本発明をなすに至った。

【0015】従って、本発明は、下記レジスト材料及びこれを用いたパターン形成方法を提供する。

【0016】請求項1：ベース樹脂、酸発生剤、溶剤及び塩基性化合物を含有するレジスト材料において、塩基性化合物が多環式化合物であって、環内に窒素原子を1個だけ含む化合物であることを特徴とするレジスト材料。

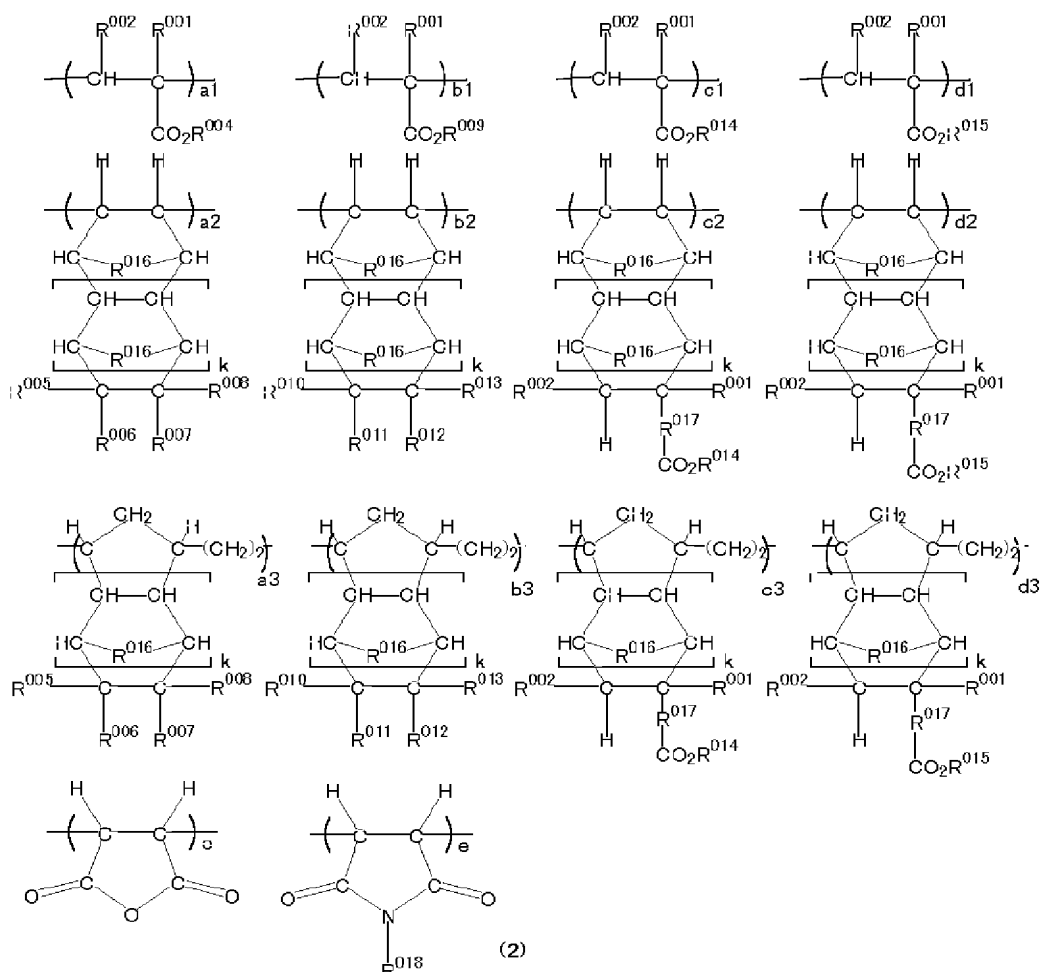
請求項2：多環構造を有する塩基性化合物が、架橋環を有する構造の塩基性化合物であることを特徴とする請求項1記載のレジスト材料。

請求項3：ベース樹脂が、脂環式構造を含む高分子構造体であることを特徴とする請求項1又は2記載のレジスト材料。

請求項4：ベース樹脂が、ポリアクリル酸及びその誘導体、ノルボルネン誘導体-無水マレイン酸交互重合体及びポリアクリル酸又はその誘導体との3もしくは4元共重合体、テトラシクロドデセン誘導体-無水マレイン酸交互重合体及びポリアクリル酸又はその誘導体との3もしくは4元共重合体、ノルボルネン誘導体-マレイミド交互重合体及びポリアクリル酸又はその誘導体との3もしくは4元共重合体、テトラシクロドデセン誘導体-マレイミド交互重合体及びポリアクリル酸又はその誘導体との3もしくは4元共重合体、ポリノルボルネン、及びメタセシス開環重合体から選択される1種又は2種以上の高分子重合体であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項記載のレジスト材料。

請求項5：ベース樹脂が、下記一般式(2)で示される繰返し単位を有する重量平均分子量1,000~500,000の高分子化合物であることを特徴とする請求項4記載のレジスト材料。

【化3】



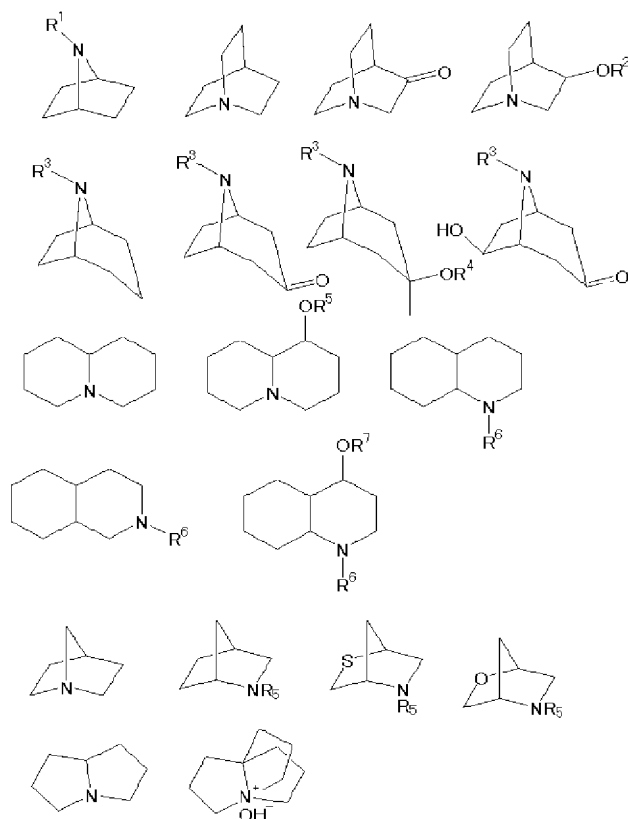
(式中、 $R^{001}$ は水素原子、メチル基又は $CH_2CO_2R^{003}$ を示す。 $R^{002}$ は水素原子、メチル基又は $CO_2R^{003}$ を示す。 $R^{003}$ は炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。 $R^{004}$ は水素原子、又は炭素数1～15のカルボキシ基又は水酸基を含有する1価の炭化水素基を示す。 $R^{005} \sim R^{008}$ の少なくとも1個は炭素数1～15のカルボキシ基又は水酸基を含有する1価の炭化水素基を示し、残りはそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。 $R^{005} \sim R^{008}$ は互いに環を形成していてもよく、その場合には $R^{005} \sim R^{008}$ の少なくとも1個は炭素数1～15のカルボキシ基又は水酸基を含有する2価の炭化水素基を示し、残りはそれぞれ独立に単結合又は炭素数1～15の直鎖状、分岐状、環状のアルキレン基を示す。 $R^{009}$ は炭素数3～15の $-CO_2-$ 部分構造を含有する1価の炭化水素基を示す。 $R^{010} \sim R^{013}$ の少なくとも1個は炭素数2～15の $-CO_2-$ 部分構造を含有する1価の炭化水素基を示し、残りはそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。 $R^{010} \sim R^{013}$ は互いに環を形成していてもよく、その場合には $R^{010} \sim R^{013}$ の少なくとも1個は炭素数1～15の $-CO_2-$ 部分構造を含有する2

価の炭化水素基を示し、残りはそれぞれ独立に単結合又は炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基を示す。 $R^{014}$ は炭素数7～15の多環式炭化水素基、又は多環式炭化水素基を含有するアルキル基を示す。 $R^{015}$ は酸不安定基を示す。 $R^{016}$ はメチレン基又は酸素原子を示す。 $R^{017}$ は単結合、又は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基であり、ヘテロ原子を含む置換基を含んでもよい。 $R^{018}$ は水素原子又は炭素数1～10のアルキル基を示す。 $k$ は0又は1である。 $a1, a2, a3, b1, b2, b3, c1, c2, c3, d1, d2, d3, e$ は0以上1未満の数であり、 $a1 + a2 + a3 + b1 + b2 + b3 + c1 + c2 + c3 + d1 + d2 + d3 + e = 1$ を満足する。) 請求項6: ベース樹脂、酸発生剤、溶剤及び請求項1又は2で示される塩基性化合物を含有し、請求項3、4又は5記載のベース樹脂が現像液に不溶もしくは難溶であって、酸によって現像液に可溶となるものである化学増幅ポジ型レジスト材料。 請求項7: ベース樹脂、酸発生剤、溶剤、請求項1又は2で示される塩基性化合物及び架橋剤を含有し、請求項3、4又は5記載のベース樹脂が現像液に溶解し、酸によって架橋剤が架橋することによって現像液に不溶とな

るものである化学増幅ネガ型レジスト材料。

請求項8：請求項1乃至7のいずれか1項記載のレジスト材料を基板上に塗布する工程と、加熱処理後フォトマスクを介して波長200nm以下の光で露光する工程と、必要に応じて加熱処理した後、現像液を用いて現像する工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法。

【0017】以下、本発明につき更に詳細に説明する。



【0019】ここで、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>はそれぞれ水素原子、又は炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基である。ここに挙げられる塩基物質は、多環式炭化水素内の環内における炭素の一つが窒素原子で置き換わっていることが特徴で、分子内の歪みにより窒素のn電子が外部に固定化されており、これによって酸の補足と解離がシャープになり、レジスト材料のコントラストが増大すると考えられる。

【0020】なお、上記アルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、tert-ブチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

【0021】上記塩基性化合物の配合量は、後述する酸発生剤1部（重量部、以下同じ）に対して0.001～10部、特に0.01～1部とすることが好ましい。配合量が少なすぎるとその効果が十分発揮されず、多すぎると解像度や感度が低下するおそれがある。

【0022】更に、本発明のレジスト材料には、上記塩基性化合物に加えて従来提案されている塩基性化合物も

本発明のレジスト材料は、ベース樹脂、酸発生剤、溶剤、及び塩基性化合物を含有するものであり、この場合、上記塩基性化合物として、多環式化合物であって、環内に窒素原子を1個だけ含む化合物を使用する。かかる塩基性化合物としては、下記のものが挙げられる。

【0018】

【化4】

併用して配合することができる。

【0023】このような塩基性化合物としては、第一級、第二級、第三級の脂肪族アミン類、混成アミン類、芳香族アミン類、複素環アミン類、カルボキシ基を有する含窒素化合物、スルホニル基を有する含窒素化合物、水酸基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物、アミド誘導体、イミド誘導体等が挙げられる。

【0024】具体的には、第一級の脂肪族アミン類として、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、n-プロピルアミン、イソプロピルアミン、n-ブチルアミン、イソブチルアミン、sec-ブチルアミン、tert-ブチルアミン、ペンチルアミン、tert-アミルアミン、シクロペンチルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン、セチルアミン、メチレンジアミン、エチレンジアミン、テトラエチレンペンタミン等が例示され、第二級の脂肪族アミン類として、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジ-n



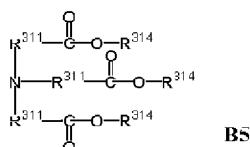
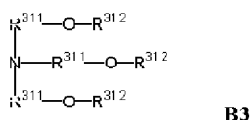
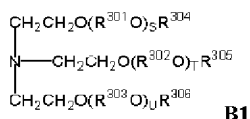
ープロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジ-n-ブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジ-sec-ブチルアミン、ジペンチルアミン、ジシクロペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミン、ジドデシルアミン、ジセチルアミン、N, N-ジメチルメチレンジアミン、N, N-ジメチルエチレンジアミン、N, N-ジメチルテトラエチレンペンタミン等が例示され、第三級の脂肪族アミン類として、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリイソプロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリイソブチルアミン、トリ-sec-ブチルアミン、トリペンチルアミン、トリシクロペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリシクロヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリノニルアミン、トリデシルアミン、トリドデシルアミン、トリセチルアミン、N, N, N', N'-テトラメチルメチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチルテトラエチレンペンタミン等が例示される。

【0025】また、混成アミン類としては、例えばジメチルエチルアミン、メチルエチルプロピルアミン、ベンジルアミン、フェネチルアミン、ベンジルジメチルアミン等が例示される。芳香族アミン類及び複素環アミン類の具体例としては、アニリン誘導体（例えばアニリン、N-メチルアニリン、N-エチルアニリン、N-プロピルアニリン、N, N-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、エチルアニリン、プロピルアニリン、トリメチルアニリン、2-ニトロアニリン、3-ニトロアニリン、4-ニトロアニリン、2, 4-ジニトロアニリン、2, 6-ジニトロアニリン、3, 5-ジニトロアニリン、N, N-ジメチルトルイジン等）、ジフェニル（p-トリル）アミン、メチルジフェニルアミン、トリフェニルアミン、フェニレンジアミン、ナフチルアミン、ジアミノナフタレン、ピロール誘導体（例えばピロール、2H-ピロール、1-メチルピロール、2, 4-ジメチルピロール、2, 5-ジメチルピロール、N-メチルピロール等）、オキサゾール誘導体（例えばオキサゾール、イソオキサゾール等）、チアゾール誘導体（例えばチアゾール、イソチアゾール等）、イミダゾール誘導体（例えばイミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール等）、ピラゾール誘導体、フラザン誘導体、ピロリン誘導体（例えばピロリン、2-メチル-1-ピロリン等）、ピロリジン誘導体（例えばピロリジン、N-メチルピロリジン、ピロリジノン、N-メチルピロリドン等）、イミダゾリン誘導体、イミダゾリジン誘導体、ピリジン誘導体（例えばピリジン、メチルピリジン、エチルピリジン、プロピルピリジン、ブチルピリジン、4-(1-ブチルベンチル)ピリジン、ジメチル

ルピリジン、トリメチルピリジン、トリエチルピリジン、フェニルピリジン、3-メチル-2-フェニルピリジン、4-tert-ブチルピリジン、ジフェニルピリジン、ベンジルピリジン、メトキシピリジン、ブトキシピリジン、ジメトキシピリジン、1-メチル-2-ピリジン、4-ピロリジノピリジン、1-メチル-4-フェニルピリジン、2-(1-エチルプロピル)ピリジン、アミノピリジン、ジメチルアミノピリジン等）、ピリダジン誘導体、ピリミジン誘導体、ピラジン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾリジン誘導体、ピペリジン誘導体、ピペラジン誘導体、モルホリン誘導体、インドール誘導体、イソインドール誘導体、1H-インダゾール誘導体、インドリン誘導体、キノリン誘導体（例えばキノリン、3-キノリンカルボニトリル等）、イソキノリン誘導体、シンノリン誘導体、キナゾリン誘導体、キノキサリン誘導体、フタラジン誘導体、プリン誘導体、プテリジン誘導体、カルバゾール誘導体、フェナントリジン誘導体、アクリジン誘導体、フェナジン誘導体、1, 10-フェナントロリン誘導体、アデニン誘導体、アデノシン誘導体、グアニン誘導体、グアノシン誘導体、ウラシル誘導体、ウリジン誘導体等が例示される。

【0026】更に、カルボキシ基を有する含窒素化合物としては、例えばアミノ安息香酸、インドールカルボン酸、アミノ酸誘導体（例えばニコチン酸、アラニン、アルギニン、アスパラギン酸、グルタミン酸、グリシン、ヒスチジン、イソロイシン、グリシルロイシン、ロイシン、メチオニン、フェニルアラニン、スレオニン、リジン、3-アミノピラジン-2-カルボン酸、メトキシアラニン等）等が例示され、スルホン基を有する含窒素化合物として3-ピリジンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸ピリジニウム等が例示され、水酸基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物としては、2-ヒドロキシピリジン、アミノクレゾール、2, 4-キノリンジオール、3-インドールメタノールヒドレート、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N, N-ジエチルエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、2, 2'-イミノジエタノール、2-アミノエタノール、3-アミノ-1-プロパノール、4-アミノ-1-ブタノール、4-(2-ヒドロキシエチル)モルホリン、2-(2-ヒドロキシエチル)ピリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン、1-[2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチル]ピペラジン、ピペリジンエタノール、1-(2-ヒドロキシエチル)ピロリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリジノン、3-ピペリジノー1, 2-プロパンジオール、3-ピロリジノー1, 2-プロパンジオール、8-ヒドロキシユロリジン、3-クイヌクリジノール、3-トロパノール、1-メチル-2-ピロリジンエタノール、1-アジリジ

ンエタノール、N-(2-ヒドロキシエチル)フタルイミド、N-(2-ヒドロキシエチル)イソニコチンアミド等が例示される。アミド誘導体としては、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズ



(式中、 $\text{R}^{301}$ 、 $\text{R}^{302}$ 、 $\text{R}^{303}$ 、 $\text{R}^{307}$ 、 $\text{R}^{308}$ はそれぞれ独立して炭素数1~20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基を示す。 $\text{R}^{304}$ 、 $\text{R}^{305}$ 、 $\text{R}^{306}$ 、 $\text{R}^{309}$ 、 $\text{R}^{310}$ はそれぞれ独立して水素原子、炭素数1~20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はアミノ基を示す。 $\text{R}^{304}$ と $\text{R}^{305}$ 、 $\text{R}^{304}$ と $\text{R}^{306}$ 、 $\text{R}^{305}$ と $\text{R}^{306}$ 、 $\text{R}^{304}$ と $\text{R}^{305}$ と $\text{R}^{306}$ 、 $\text{R}^{309}$ と $\text{R}^{310}$ はそれぞれ結合して環を形成してもよく、その場合には、 $\text{R}^{304}$ 、 $\text{R}^{305}$ 、 $\text{R}^{306}$ 、 $\text{R}^{309}$ 、 $\text{R}^{310}$ は上記条件の基から水素原子1個又は2個を除いた2価又は3価の基を示す。S、T、Uはそれぞれ0~20の整数である。但し、S、T、U=0のとき、 $\text{R}^{304}$ 、 $\text{R}^{305}$ 、 $\text{R}^{306}$ 、 $\text{R}^{309}$ 、 $\text{R}^{310}$ は水素原子を含まない。 $\text{R}^{311}$ はそれぞれ独立して炭素数1~5のアルキレン基を示す。 $\text{R}^{312}$ はそれぞれ独立して—(C=O)—、—(C=O)O—又は—O(C=O)O—の部分構造のいずれか1種以上を含む炭素数1~20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。 $\text{R}^{313}$ は水素原子又は炭素数1~20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。 $\text{R}^{314}$ はそれぞれ独立して水素原子又は炭素数1~20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、—O—、—(C=O)—、—(C=O)O—又は—O(C=O)O—の部分構造のいずれか1種以上を含んでもよい。 $\text{R}^{312}$ 同士、 $\text{R}^{312}$ と $\text{R}^{313}$ 、 $\text{R}^{314}$ 同士、 $\text{R}^{313}$ と $\text{R}^{314}$ はそれぞれ結合して環を形成してもよく、その場合には、 $\text{R}^{312}$ 、 $\text{R}^{313}$ 、 $\text{R}^{314}$ は上記条件の基から水素原子1個又は2個を除いた2価又は3価の基を示す。)

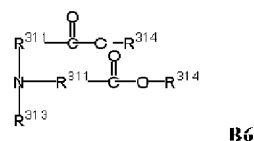
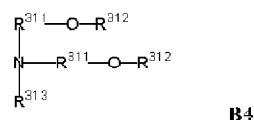
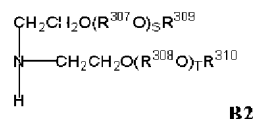
【0029】ここで、 $\text{R}^{301}$ 、 $\text{R}^{302}$ 、 $\text{R}^{303}$ 、 $\text{R}^{307}$ 、 $\text{R}$

アミド等が例示される。イミド誘導体としては、フタルイミド、サクシンイミド、マレイミド等が例示される。

【0027】更に、下記一般式(B1)~(B6)で示される塩基性化合物を配合することもできる。

【0028】

【化5】



$\text{R}^{308}$ のアルキレン基としては、炭素数1~20、好ましくは1~10、より好ましくは1~8のものであり、これらは直鎖状、分岐状又は環状のいずれであってもよく、具体的には、メチレン、エチレン、n-プロピレン、イソプロピレン、n-ブチレン、イソブチレン、n-ペンチレン、イソペンチレン、ヘキシレン、ノニレン、デシレン、シクロペンチレン、シクロヘキシレン基等が挙げられる。

【0030】 $\text{R}^{304}$ 、 $\text{R}^{305}$ 、 $\text{R}^{306}$ 、 $\text{R}^{309}$ 、 $\text{R}^{310}$ のアルキル基としては、炭素数1~20、好ましくは1~8、より好ましくは1~6のものであり、これらは直鎖状、分岐状又は環状のいずれであってもよく、具体的には、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、tert-ブチル、n-ペンチル、イソペンチル、ヘキシル、ノニル、デシル、ドデシル、トリデシル、シクロペンチル、シクロヘキシル基等が挙げられる。 $\text{R}^{304}$ と $\text{R}^{305}$ 、 $\text{R}^{304}$ と $\text{R}^{306}$ 、 $\text{R}^{305}$ と $\text{R}^{306}$ 、 $\text{R}^{304}$ と $\text{R}^{305}$ と $\text{R}^{306}$ 、 $\text{R}^{309}$ と $\text{R}^{310}$ が環を形成する場合、その環の炭素数は1~20、好ましくは1~8、より好ましくは1~6であり、これらの環には炭素数1~6、好ましくは1~4のアルキル基が懸垂していてもよい。

【0031】S、T、Uはそれぞれ0~20の整数であり、好ましくは1~10、より好ましくは1~8の整数である。

【0032】 $\text{R}^{311}$ のアルキレン基としては、炭素数1~5、好ましくは1~4、より好ましくは1~3のものであり、具体的には、メチレン、エチレン、n-プロピ

レン、イソプロピレン、n-ブチレン、イソブチレン、n-ペンチレン、イソペンチレン基等が挙げられる。

【0033】 $R^{312}$ の基としては、具体的には、フォルミル、アセチル、ピバロイル、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、tert-ブトキシカルボニル、メトキシカルボニルメチル、エトキシカルボニルメチル、tert-ブトキシカルボニルメチル、2-オキソオキソラン-3-イル、2-オキソ-5-メチルオキソラン-5-イル、2-オキソ-1, 3-ジオキソラン-4-イルメチル基等が挙げられる。

【0034】 $R^{313}$ のアルキル基としては、炭素数1~20、好ましくは1~8、より好ましくは1~6のものであり、これらは直鎖状、分岐状又は環状のいずれであってもよく、具体的には、 $R^{304}$ 、 $R^{305}$ 、 $R^{306}$ 、 $R^{309}$ 、 $R^{310}$ と同様のものが挙げられる。

【0035】 $R^{314}$ のアルキル基としては、炭素数1~20、好ましくは1~8、より好ましくは1~6のものであり、これらは直鎖状、分岐状又は環状のいずれであってもよく、具体的には、 $R^{304}$ 、 $R^{305}$ 、 $R^{306}$ 、 $R^{309}$ 、 $R^{310}$ と同様のものが挙げられる。 $R^{314}$ は-O-、-(C=O)-、-(C=O)O-又は-O(C=O)O-の部分構造のいずれか1種以上を含んでもよく、この場合の $R^{314}$ としては、具体的には、メトキシメチル、1-エトキシエチル、テトラヒドロピラン-2-イル、フォルミル、アセチル、ピバロイル、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、tert-ブトキシカルボニル、メトキシカルボニルメチル、エトキシカルボニルメチル、tert-ブトキシカルボニルメチル、2-オキソオキソラン-3-イル、2-オキソ-5-メチルオキソラン-5-イル、2-オキソ-1, 3-ジオキソラン-4-イルメチル基等が挙げられる。

【0036】 $R^{312}$ 同士、 $R^{312}$ と $R^{313}$ 、 $R^{314}$ 同士、 $R^{313}$ と $R^{314}$ が環を形成する場合、その環の炭素数は1~20、好ましくは1~8、より好ましくは1~6であり、これらの環には炭素数1~6、好ましくは1~4のアルキル基が懸垂していてもよい。

【0037】上記(B1)~(B6)の化合物として具体的には、トリス(2-メトキシメトキシエチル)アミン、トリス{2-(2-メトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(2-メトキシエトキシメトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-メトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-エトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-エトキシプロポキシ)エチル}アミン、トリス[2-{2-(2-

ヒドロキシエトキシ)エトキシ}エチル]アミン、4, 7, 13, 16, 21, 24-ヘキサオキサ-1, 10-ジアザビシクロ[8.8.8]ヘキサコサン、4, 7, 13, 18-テトラオキサ-1, 10-ジアザビシクロ[8.5.5]エイコサン、1, 4, 10, 13-テトラオキサ-7, 16-ジアザビシクロオクタデカン、1-アザ-12-クラウン-4, 1-アザ-15-クラウン-5, 1-アザ-18-クラウン-6、トリス(2-フォルミルオキシエチル)アミン、トリス(2-アセトキシエチル)アミン、トリス(2-エチルカルボニルエチル)アミン、トリス(2-ピバロイルオキシエチル)アミン、トリス(2-メトキシカルボニルオキシエチル)アミン、トリス(2-エトキシカルボニルオキシエチル)アミン、トリス(tert-ブトキシカルボニルオキシエチル)アミン、トリス(2-メトキシカルボニルメトキシエチル)アミン、トリス(2-シクロヘキシルオキシカルボニルメトキシエチル)アミン、トリス(2-メトキシメトキシカルボニルメトキシエチル)アミン、トリス{2-(1-エトキシエトキシカルボニルメトキシ)エチル}アミン等が挙げられる。

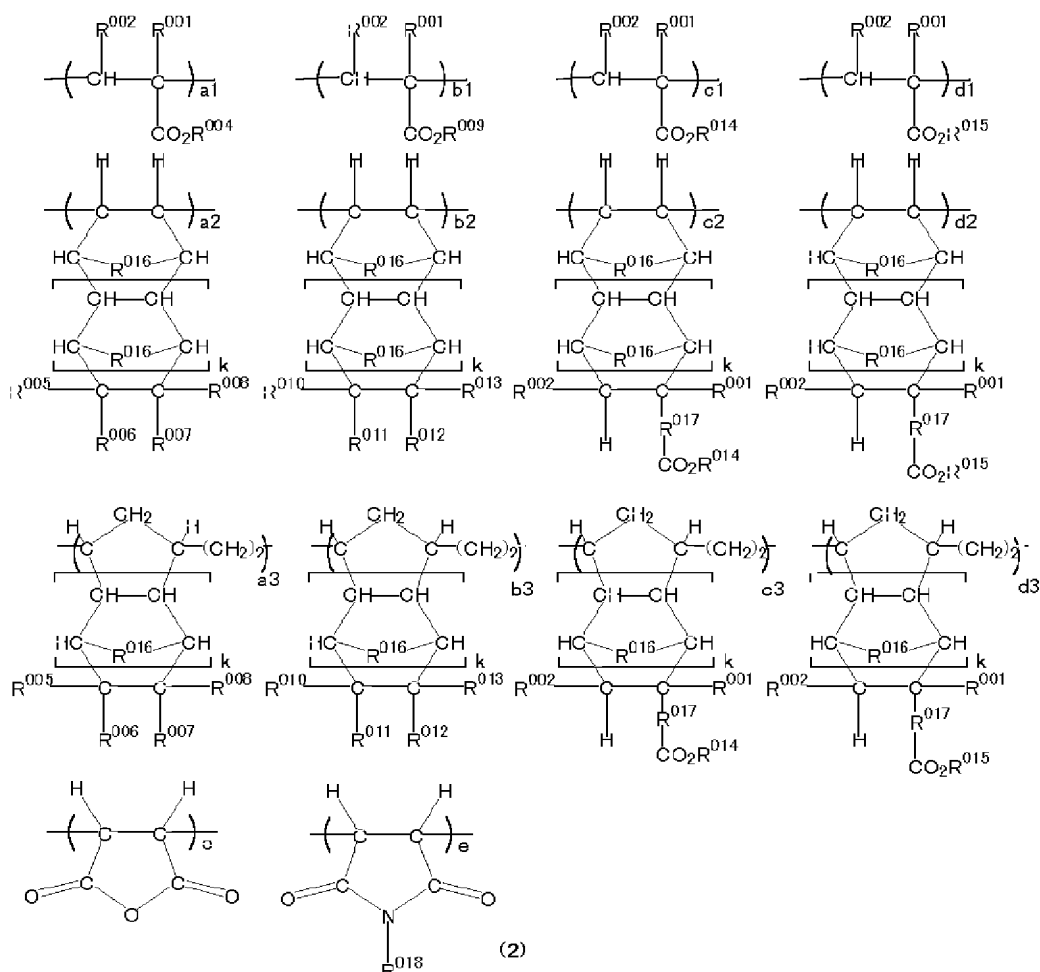
【0038】上記塩基性化合物の配合量は、本発明に係る塩基性化合物との合計で、酸発生剤1部に対して0.001~1.0部、好ましくは0.01~1部である。

【0039】次に、本発明のレジスト材料に配合されるベースポリマーは、ベース樹脂が、脂環式構造を含む高分子構造体であることが好ましい。

【0040】例えば、ポリアクリル酸及びその誘導体、ノルボルネン誘導体-無水マレイン酸交互重合体及びポリアクリル酸又はその誘導体との3もしくは4元共重合体、テトラシクロドデセン誘導体-無水マレイン酸交互重合体及びポリアクリル酸又はその誘導体との3もしくは4元共重合体、ノルボルネン誘導体-マレイミド交互重合体及びポリアクリル酸又はその誘導体との3もしくは4元共重合体、テトラシクロドデセン誘導体-マレイミド交互重合体及びポリアクリル酸又はその誘導体との3もしくは4元共重合体、ポリノルボルネン、及びメタセシス開環重合体から選択される1種又は2種以上の高分子重合体であり、好ましくは、下記一般式(2)で示される繰返し単位を有する重量平均分子量1,000~500,000、特に3,000~100,000の高分子化合物である。

【0041】

【化6】



【0042】ここで、 $R^{001}$ は水素原子、メチル基又は $CH_2CO_2R^{003}$ を示す。 $R^{002}$ は水素原子、メチル基又は $CO_2R^{003}$ を示す。 $R^{003}$ は炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*tert*-アミル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、エチルシクロペンチル基、ブチルシクロペンチル基、エチルシクロヘキシル基、ブチルシクロヘキシル基、アダマンチル基、エチルアダマンチル基、ブチルアダマンチル基等を例示できる。 $R^{004}$ は水素原子又は炭素数1～15のカルボキシ基又は水酸基を含有する1価の炭化水素基（好ましくは直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基）を示し、具体的にはカルボキシエチル、カルボキシブチル、カルボキシシクロペンチル、カルボキシシクロヘキシル、カルボキシノルボルニル、カルボキシアダマンチル、ヒドロキシエチル、ヒドロキシブチル、ヒドロキシシクロペンチル、ヒドロキシシクロヘキシル、ヒドロキシノルボルニル、ヒドロキシアダマンチル等が例示できる。 $R^{005} \sim R^{008}$ の少なくとも1個は炭素数1～15のカルボキシ基又は水酸基を含有する1価の炭化水素基（好ましくは

直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基）を示し、残りはそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。炭素数1～15のカルボキシ基又は水酸基を含有する1価の炭化水素基としては、具体的にはカルボキシ、カルボキシメチル、カルボキシエチル、カルボキシブチル、ヒドロキシメチル、ヒドロキシエチル、ヒドロキシブチル、2-カルボキシエトキシカルボニル、4-カルボキシブトキシカルボニル、2-ヒドロキシエトキシカルボニル、4-ヒドロキシブトキシカルボニル、カルボキシシクロペンチルオキシカルボニル、カルボキシシクロヘキシルオキシカルボニル、カルボキシノルボルニルオキシカルボニル、カルボキシアダマンチルオキシカルボニル、ヒドロキシシクロペンチルオキシカルボニル、ヒドロキシシクロヘキシルオキシカルボニル、ヒドロキシノルボルニルオキシカルボニル、ヒドロキシアダマンチルオキシカルボニル等が例示できる。炭素数1～15の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基としては、具体的には $R^{003}$ で例示したものと同等のものが例示できる。 $R^{005} \sim R^{008}$ は互いに環を形成していてもよく、その場合には $R^{005} \sim R^{008}$ の少なくとも1個は炭素数1～15のカルボキシ基又は水酸基を含有する2価の炭化水素基（好ましくは直鎖状

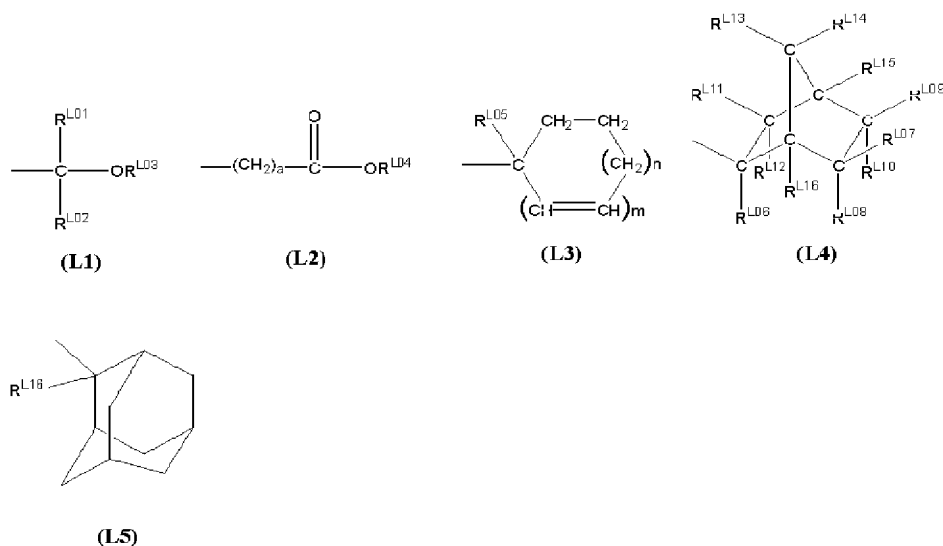
又は分岐状のアルキレン基)を示し、残りはそれぞれ独立に単結合又は炭素数1~15の直鎖状、分岐状、環状のアルキレン基を示す。炭素数1~15のカルボキシ基又は水酸基を含有する2価の炭化水素基としては、具体的には上記カルボキシ基又は水酸基を含有する1価の炭化水素基で例示したものから水素原子を1個除いたもの等を例示できる。炭素数1~15の直鎖状、分岐状、環状のアルキレン基としては、具体的には $R^{003}$ で例示したものから水素原子を1個除いたもの等を例示できる。 $R^{009}$ は炭素数3~15の $-CO_2-$ 部分構造を含有する1価の炭化水素基を示し、具体的には2-オキソオキソラン-3-イル、4,4-ジメチル-2-オキソオキソラン-3-イル、4-メチル-2-オキソオキサ-4-イル、2-オキソ-1,3-ジオキソラン-4-イルメチル、5-メチル-2-オキソオキソラン-5-イル等を例示できる。 $R^{010} \sim R^{013}$ の少なくとも1個は炭素数2~15の $-CO_2-$ 部分構造を含有する1価の炭化水素基を示し、残りはそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1~15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。炭素数2~15の $-CO_2-$ 部分構造を含有する1価の炭化水素基としては、具体的には2-オキソオキソラン-3-イルオキシカルボニル、4,4-ジメチル-2-オキソオキソラン-3-イルオキシカルボニル、4-メチル-2-オキソオキサ-4-イルオキシカルボニル、2-オキソ-1,3-ジオキソラン-4-イルメチルオキシカルボニル、5-メチル-2-オキソオキソラン-5-イルオキシカルボニル等を例示できる。炭素数1~15の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基としては、具体的には $R^{003}$ で例示したものと同様のものが例示できる。 $R^{010} \sim R^{013}$ は互いに環を形成していてもよく、その場合には $R^{010} \sim R^{013}$ の少なくとも1個は炭素数1~15の $-CO_2-$ 部分構造を含有する2価の炭化水素基を示し、残りはそれぞれ独立に単結合又は炭素数1~15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基を示す。炭素数1~15の $-CO_2-$ 部分構造を含有する2

価の炭化水素基としては、具体的には1-オキソ-2-オキサプロパン-1,3-ジイル、1,3-ジオキソ-2-オキサプロパン-1,3-ジイル、1-オキソ-2-オキサブタン-1,4-ジイル、1,3-ジオキソ-2-オキサブタン-1,4-ジイル等の他、上記 $-CO_2-$ 部分構造を含有する1価の炭化水素基で例示したものから水素原子を1個除いたもの等を例示できる。炭素数1~15の直鎖状、分岐状、環状のアルキレン基としては、具体的には $R^{003}$ で例示したものから水素原子を1個除いたもの等を例示できる。 $R^{014}$ は炭素数7~15の多環式炭化水素基又は多環式炭化水素基を含有するアルキル基を示し、具体的にはノルボルニル、ビスクロ[3.3.1]ノニル、トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デシル、アダマンチル、エチルアダマンチル、ブチルアダマンチル、ノルボルニルメチル、アダマンチルメチル等を例示できる。 $R^{015}$ は酸不安定基を示す。 $R^{016}$ はメチレン基又は酸素原子を示す。 $R^{017}$ は存在しないか(単結合であるか)、又は炭素数1~10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基であり、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アセチル基などのヘテロ原子を含む置換基を含んでもよい。 $R^{018}$ は水素原子又は炭素数1~10のアルキル基を示す。 $k$ は0又は1である。 $a_1, a_2, a_3, b_1, b_2, b_3, c_1, c_2, c_3, d_1, d_2, d_3, e$ は0以上1未満の数であり、 $a_1 + a_2 + a_3 + b_1 + b_2 + b_3 + c_1 + c_2 + c_3 + d_1 + d_2 + d_3 + e = 1$ を満足する。

【0043】 $R^{015}$ の酸不安定基としては、具体的には下記一般式(L1)~(L5)で示される基、炭素数4~20、好ましくは4~15の三級アルキル基、各アルキル基がそれぞれ炭素数1~6のトリアルキルシリル基、炭素数4~20のオキソアルキル基等を挙げることができる。

【0044】

【化7】

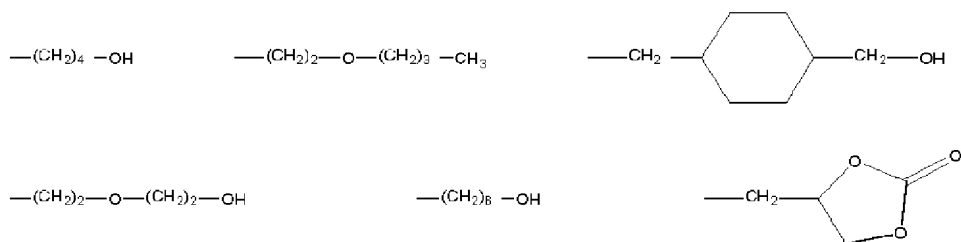


【0045】式中、 $R^{L01}$ 、 $R^{L02}$ は水素原子又は炭素数1～18、好ましくは1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、2-エチルヘキシル基、*n*-オクチル基等を例示できる。 $R^{L03}$ は炭素数1～18、好ましくは1～10の酸素原子等のヘテロ原子を有しても

よい1価の炭化水素基を示し、直鎖状、分岐状、環状のアルキル基、これらの水素原子の一部が水酸基、アルコキシ基、オキソ基、アミノ基、アルキルアミノ基等に置換されたものを挙げることができ、具体的には下記の置換アルキル基等が例示できる。

【0046】

【化8】



【0047】 $R^{L01}$ と $R^{L02}$ 、 $R^{L01}$ と $R^{L03}$ 、 $R^{L02}$ と $R^{L03}$ とは環を形成してもよく、環を形成する場合には $R^{L01}$ 、 $R^{L02}$ 、 $R^{L03}$ はそれぞれ炭素数1～18、好ましくは1～10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。

【0048】 $R^{L04}$ は炭素数4～20、好ましくは4～15の三級アルキル基、各アルキル基がそれぞれ炭素数1～6のトリアルキルシリル基、炭素数4～20のオキソアルキル基又は上記一般式(L1)で示される基を示し、三級アルキル基として具体的には、*tert*-ブチル基、*tert*-アミル基、1,1-ジエチルプロピル基、1-エチルシクロペンチル基、1-ブチルシクロペンチル基、1-エチルシクロヘキシル基、1-ブチルシクロヘキシル基、1-エチル-2-シクロペンテニル基、1-エチル-2-シクロヘキセニル基、2-メチル-2-アダマンチル基等が挙げられ、トリアルキルシリル基として具体的には、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、ジメチル-*tert*-ブチルシリル基等が

挙げられ、オキソアルキル基として具体的には、3-オキソシクロヘキシル基、4-メチル-2-オキソオキサラン-4-イル基、5-メチル-5-オキソオキサラン-4-イル基等が挙げられる。 $a$ は0～6の整数である。

【0049】 $R^{L05}$ は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又は炭素数6～20の置換されていてもよいアリール基を示し、直鎖状、分岐状、環状のアルキル基として具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*tert*-アミル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチルメチル基、シクロペンチルエチル基、シクロヘキシルメチル基、シクロヘキシルエチル基等を例示でき、置換されていてもよいアリール基として具体的にはフェニル基、メチルフェニル基、ナフチル基、アンスリル基、フェナンスリル基、ビレニル基等を例示できる。 $m$ は0又は1、 $n$ は0、1、2、3のいずれかであり、 $2m+n=2$ 又は3を満足する数で

ある。

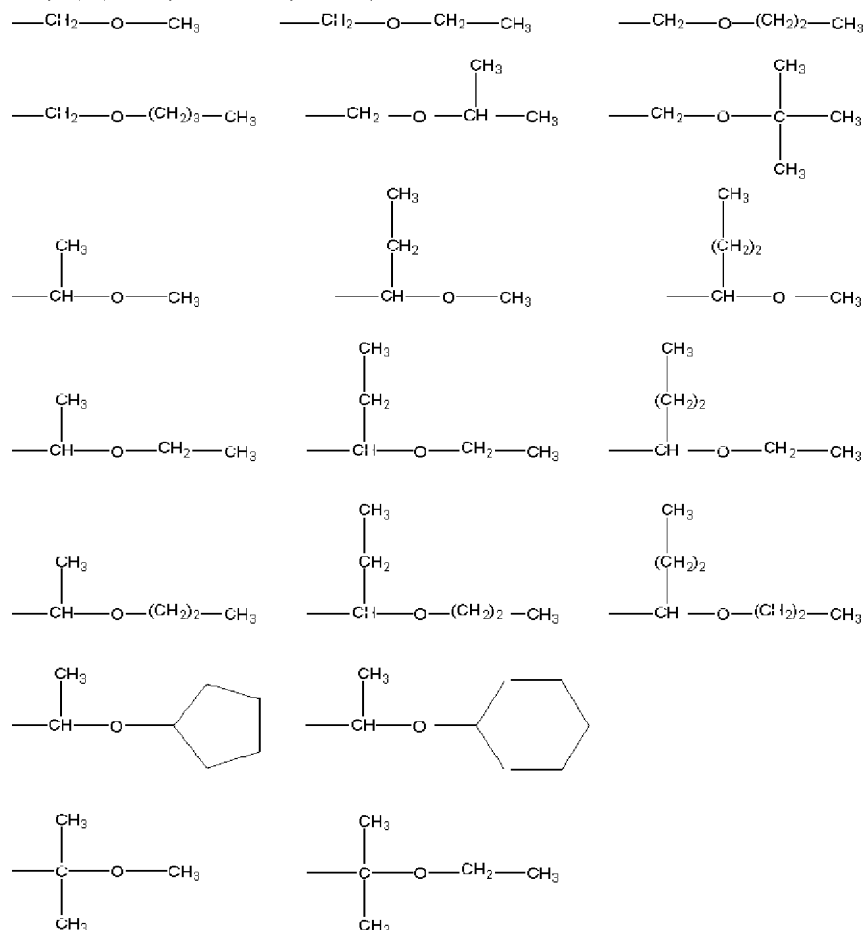
【0050】 $R^{L06}$ は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又は炭素数6～20の置換されていてもよいアリール基を示し、具体的には $R^{L05}$ と同様のものが例示できる。 $R^{L07} \sim R^{L16}$ はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～15のヘテロ原子を含んでもよい1価の炭化水素基を示し、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*tert*-アミル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチルメチル基、シクロペンチルエチル基、シクロペンチルブチル基、シクロヘキシルメチル基、シクロヘキシルエチル基、シクロヘキシルブチル基等の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基、これらの水素原子の一部が水酸基、アルコキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、オキソ基、アミノ基、アルキル

アミノ基、シアノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、スルホ基等に置換されたものを例示できる。 $R^{L07} \sim R^{L16}$ は互いに環を形成していてもよく(例えば、 $R^{L07}$ と $R^{L08}$ 、 $R^{L07}$ と $R^{L09}$ 、 $R^{L08}$ と $R^{L10}$ 、 $R^{L09}$ と $R^{L10}$ 、 $R^{L11}$ と $R^{L12}$ 、 $R^{L13}$ と $R^{L14}$ 等)、その場合には炭素数1～15のヘテロ原子を含んでもよい2価の炭化水素基を示し、上記1価の炭化水素基で例示したものから水素原子を1個除いたもの等を例示できる。また、 $R^{L07} \sim R^{L16}$ は隣接する炭素に結合するもの同士で何も介さずに結合し、二重結合を形成してもよい(例えば、 $R^{L07}$ と $R^{L09}$ 、 $R^{L09}$ と $R^{L15}$ 、 $R^{L13}$ と $R^{L15}$ 等)。

【0051】上記式(L1)で示される酸不安定基のうち直鎖状又は分岐状のものとしては、具体的には下記の基が例示できる。

【0052】

【化9】

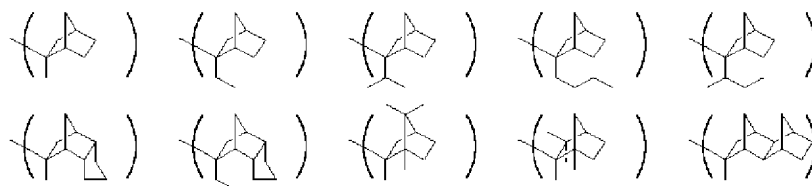


【0053】上記式(L1)で示される酸不安定基のうち環状のものとしては、具体的にはテトラヒドロフラン-2-イル基、2-メチルテトラヒドロフラン-2-イル基、テトラヒドロピラン-2-イル基、2-メチルテトラヒドロピラン-2-イル基等が例示できる。

【0054】上記式(L2)の酸不安定基としては、具体的には*tert*-ブトキシカルボニル基、*tert*-ブトキシカルボニルメチル基、*tert*-アミロキシカルボニル基、*tert*-アミロキシカルボニルメチル基、1,1-ジエチルプロピルオキシカルボニル基、

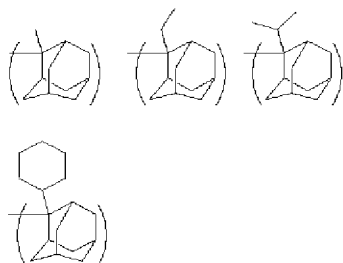
1, 1-ジエチルプロピルオキシカルボニルメチル基、1-エチルシクロペンチルオキシカルボニル基、1-エチルシクロペンチルオキシカルボニルメチル基、1-エチル-2-シクロペンテニルオキシカルボニル基、1-エチル-2-シクロペンテニルオキシカルボニルメチル基、1-エトキシエトキシカルボニルメチル基、2-テトラヒドロピラニルオキシカルボニルメチル基、2-テトラヒドロフラニルオキシカルボニルメチル基等が例示できる。

【0055】上記式(L3)の酸不安定基としては、具体的には1-メチルシクロペンチル、1-エチルシクロペンチル、1-n-プロピルシクロペンチル、1-イソ



【0058】また、R<sup>101b</sup>の酸不安定基の三級アルキル基、トリアルキルシリル基、オキソアルキル基としては、先に例示したものを挙げるができる。

【0059】上記式(L5)の酸不安定基としては、具体的には下記の基が例示できる。



【0060】なお、本発明のレジスト材料に配合する高分子化合物の重量平均分子量は1,000~500,000、好ましくは3,000~100,000である。この範囲を外れると、エッチング耐性が極端に低下したり、露光前後の溶解速度差が確保できなくなって解像性が低下したりすることがある。

【0061】また、上記高分子化合物は1種に限らず2種以上を添加することができる。複数種の高分子化合物を用いることにより、レジスト材料の性能を調整することができる。

【0062】本発明のレジスト材料には、酸発生剤を配合する。酸発生剤として配合する化合物としては、

- i. 下記一般式(P1a-1)、(P1a-2)又は(P1b)のオニウム塩、
- ii. 下記一般式(P2)のジアゾメタン誘導体、
- iii. 下記一般式(P3)のグリオキシム誘導体、
- iv. 下記一般式(P4)のビススルホン誘導体、
- v. 下記一般式(P5)のN-ヒドロキシイミド化合物のスルホン酸エステル、

プロピルシクロペンチル、1-n-ブチルシクロペンチル、1-sec-ブチルシクロペンチル、1-メチルシクロヘキシル、1-エチルシクロヘキシル、3-メチル-1-シクロペンテン-3-イル、3-エチル-1-シクロペンテン-3-イル、3-メチル-1-シクロヘキセン-3-イル、3-エチル-1-シクロヘキセン-3-イル等が例示できる。

【0056】上記式(L4)の酸不安定基としては、具体的には下記の基が例示できる。

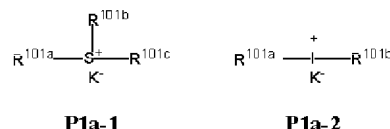
【0057】

【化10】

- vi. β-ケトスルホン酸誘導体、
  - vii. ジスルホン誘導体、
  - viii. ニトロベンジルスルホネート誘導体、
  - ix. スルホン酸エステル誘導体
- 等が挙げられる。

【0063】

【化11】



(式中、R<sup>101a</sup>、R<sup>101b</sup>、R<sup>101c</sup>はそれぞれ炭素数1~12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、アルケニル基、オキソアルキル基又はオキソアルケニル基、炭素数6~20のアリール基、又は炭素数7~12のアラルキル基又はアリールオキソアルキル基を示し、これらの基の水素原子の一部又は全部がアルコキシ基等によって置換されていてもよい。また、R<sup>101b</sup>とR<sup>101c</sup>とは環を形成してもよく、環を形成する場合には、R<sup>101b</sup>、R<sup>101c</sup>はそれぞれ炭素数1~6のアルキレン基を示す。K<sup>+</sup>は非求核性対向イオンを表す。)

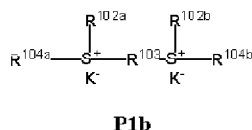
【0064】上記R<sup>101a</sup>、R<sup>101b</sup>、R<sup>101c</sup>は互いに同一であっても異なってもよく、具体的にはアルキル基として、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロプロピルメチル基、4-メチルシクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。アルケニル基としては、ビニル基、アリル基、プロベニル基、ブテニル



基、ヘキセニル基、シクロヘキセニル基等が挙げられる。オキソアルキル基としては、2-オキソシクロペンチル基、2-オキソシクロヘキシル基等が挙げられ、2-オキソプロピル基、2-シクロペンチル-2-オキソエチル基、2-シクロヘキシル-2-オキソエチル基、2-(4-メチルシクロヘキシル)-2-オキソエチル基等を挙げることができる。アリール基としては、フェニル基、ナフチル基等や、p-メトキシフェニル基、m-メトキシフェニル基、o-メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、p-tert-ブトキシフェニル基、m-tert-ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、エチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基、メチルナフチル基、エチルナフチル基等のアルキルナフチル基、メトキシナフチル基、エトキシナフチル基等のアルコキシナフチル基、ジメチルナフチル基、ジエチルナフチル基等のジアルキルナフチル基、ジメトキシナフチル基、ジエトキシナフチル基等のジアルコキシナフチル基等が挙げられる。アラルキル基としてはベンジル基、フェニルエチル基、フェネチル基等が挙げられる。アリールオキソアルキル基としては、2-フェニル-2-オキソエチル基、2-(1-ナフチル)-2-オキソエチル基、2-(2-ナフチル)-2-オキソエチル基等の2-アリール-2-オキソエチル基等が挙げられる。K<sup>-</sup>の非求核性対向イオンとしては塩化物イオン、臭化物イオン等のハライドイオン、トリフレート、1, 1, 1-トリフルオロエタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート等のフルオロアルキルスルホネート、トシレート、ベンゼンスルホネート、4-フルオロベンゼンスルホネート、1, 2, 3, 4, 5-ペンタフルオロベンゼンスルホネート等のアリールスルホネート、メシレート、ブタンスルホネート等のアルキルスルホネートが挙げられる。

【0065】

【化12】



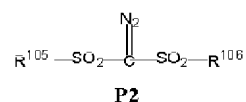
(式中、R<sup>102a</sup>、R<sup>102b</sup>はそれぞれ炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。R<sup>103</sup>は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基を示す。R<sup>104a</sup>、R<sup>104b</sup>はそれぞれ炭素数3～7の2-オキソアルキル基を示す。K<sup>-</sup>は非求核性対向イオンを表す。)

【0066】上記R<sup>102a</sup>、R<sup>102b</sup>として具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-

ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロプロピルメチル基、4-メチルシクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基等が挙げられる。R<sup>103</sup>としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、ノニレン基、1, 4-シクロヘキシレン基、1, 2-シクロヘキシレン基、1, 3-シクロペンチレン基、1, 4-シクロオクチレン基、1, 4-シクロヘキサジメチレン基等が挙げられる。R<sup>104a</sup>、R<sup>104b</sup>としては、2-オキソプロピル基、2-オキソシクロペンチル基、2-オキソシクロヘキシル基、2-オキソシクロヘプチル基等が挙げられる。K<sup>-</sup>は式(P1a-1)及び(P1a-2)で説明したものと同様のものを挙げることができる。

【0067】

【化13】

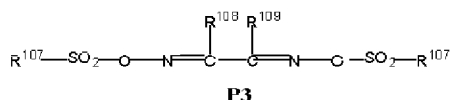


(式中、R<sup>105</sup>、R<sup>106</sup>は炭素数1～12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、炭素数6～20のアリール基又はハロゲン化アリール基、又は炭素数7～12のアラルキル基を示す。)

【0068】R<sup>105</sup>、R<sup>106</sup>のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、アミル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。ハロゲン化アルキル基としてはトリフルオロメチル基、1, 1, 1-トリフルオロエチル基、1, 1, 1-トリクロロエチル基、ノナフルオロブチル基等が挙げられる。アリール基としてはフェニル基、p-メトキシフェニル基、m-メトキシフェニル基、o-メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、p-tert-ブトキシフェニル基、m-tert-ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、エチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基が挙げられる。ハロゲン化アリール基としてはフルオロフェニル基、クロロフェニル基、1, 2, 3, 4, 5-ペンタフルオロフェニル基等が挙げられる。アラルキル基としてはベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。

【0069】

【化14】

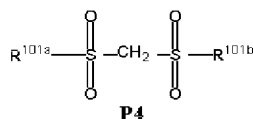


(式中、 $\text{R}^{107}$ 、 $\text{R}^{108}$ 、 $\text{R}^{109}$ は炭素数1～12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、炭素数6～20のアリール基又はハロゲン化アリール基、又は炭素数7～12のアラルキル基を示す。 $\text{R}^{108}$ 、 $\text{R}^{109}$ は互いに結合して環状構造を形成してもよく、環状構造を形成する場合、 $\text{R}^{108}$ 、 $\text{R}^{109}$ はそれぞれ炭素数1～6の直鎖状、分岐状のアルキレン基を示す。)

【0070】 $\text{R}^{107}$ 、 $\text{R}^{108}$ 、 $\text{R}^{109}$ のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、ハロゲン化アリール基、アラルキル基としては、 $\text{R}^{105}$ 、 $\text{R}^{106}$ で説明したものと同様の基が挙げられる。なお、 $\text{R}^{108}$ 、 $\text{R}^{109}$ のアルキレン基としてはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基等が挙げられる。

【0071】

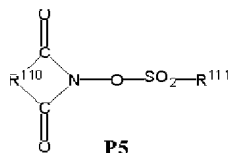
【化15】



(式中、 $\text{R}^{101a}$ 、 $\text{R}^{101b}$ は上記と同じである。)

【0072】

【化16】



(式中、 $\text{R}^{110}$ は炭素数6～10のアリーレン基、炭素数1～6のアルキレン基又は炭素数2～6のアルケニレン基を示し、これらの基の水素原子の一部又は全部は更に炭素数1～4の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルコキシ基、ニトロ基、アセチル基、又はフェニル基で置換されていてもよい。 $\text{R}^{111}$ は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は置換のアルキル基、アルケニル基又はアルコシアルキル基、フェニル基、又はナフチル基を示し、これらの基の水素原子の一部又は全部は更に炭素数1～4のアルキル基又はアルコキシ基；炭素数1～4のアルキル基、アルコキシ基、ニトロ基又はアセチル基で置換されていてもよいフェニル基；炭素数3～5のヘテロ芳香族基；又は塩素原子、フッ素原子で置換されていてもよい。)

【0073】ここで、 $\text{R}^{110}$ のアリーレン基としては、1, 2-フェニレン基、1, 8-ナフチレン基等が、アルキレン基としては、メチレン基、1, 2-エチレン基、1, 3-プロピレン基、1, 4-ブチレン基、1-

フェニル-1, 2-エチレン基、ノルボルナン-2, 3-ジイル基等が、アルケニレン基としては、1, 2-ビニレン基、1-フェニル-1, 2-ビニレン基、5-ノルボルナン-2, 3-ジイル基等が挙げられる。 $\text{R}^{111}$ のアルキル基としては、 $\text{R}^{101a}$ ～ $\text{R}^{101c}$ と同様のものが、アルケニル基としては、ビニル基、1-プロペニル基、アリル基、1-ブテニル基、3-ブテニル基、イソプレニル基、1-ペンテニル基、3-ペンテニル基、4-ペンテニル基、ジメチルアリル基、1-ヘキセニル基、3-ヘキセニル基、5-ヘキセニル基、1-ヘプテニル基、3-ヘプテニル基、6-ヘプテニル基、7-オクテニル基等が、アルコシアルキル基としては、メトキシメチル基、エトキシメチル基、プロボキシメチル基、ブトキシメチル基、ペンチロキシメチル基、ヘキシロキシメチル基、ヘプチロキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシエチル基、プロボキシエチル基、ブトキシエチル基、ペンチロキシエチル基、ヘキシロキシエチル基、メトキシプロピル基、エトキシプロピル基、プロボキシプロピル基、ブトキシプロピル基、メトキシブチル基、エトキシブチル基、プロボキシブチル基、メトキシペンチル基、エトキシペンチル基、メトキシヘキシル基、メトキシヘプチル基等が挙げられる。

【0074】なお、更に置換されていてもよい炭素数1～4のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基等が、炭素数1～4のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロボキシ基、イソプロボキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、tert-ブトキシ基等が、炭素数1～4のアルキル基、アルコキシ基、ニトロ基又はアセチル基で置換されていてもよいフェニル基としては、フェニル基、トリル基、p-tert-ブトキシフェニル基、p-アセチルフェニル基、p-ニトロフェニル基等が、炭素数3～5のヘテロ芳香族基としては、ピリジル基、フリル基等が挙げられる。

【0075】具体的には、例えばトリフルオロメタンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルヨードニウム、p-トルエンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、p-トルエンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ビス(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス(p-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸

ビス(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリス(p-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、ノナフルオロブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、ブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリメチルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリメチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム、p-トルエンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリナフチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(2-ノルボニル)メチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム、エチレンビス[メチル(2-オキソシクロペンチル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホナート]、1, 2'-ナフチルカルボニルメチルテトラヒドロチオフェニウムトリフレート等のオニウム塩、ビス(ベンゼンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(キシレンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロペンチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(sec-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-プロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソプロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-アミルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソアミルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(sec-アミルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(tert-アミルスルホニル)ジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-(tert-アミルスルホニル)ジアゾメタン、1-tert-アミルスルホニル-1-(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン等のジアゾメタン誘導体、ビス-O-(p-トルエンスルホニル)- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(p-トルエンスルホニル)- $\alpha$ -ジフェニルグリオキシム、ビス-O-(p-トルエンスルホニル)- $\alpha$ -ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス-O-(p-トルエンスルホニル)-2, 3-ペンタンジオングリオキシム、ビス-O-(p-トルエンスルホニル)-2-メチル-3, 4-ペンタンジオングリオキシム、ビス-O-(n-ブタンスルホニル)- $\alpha$ -ジメチルグリオ

キシム、ビス-O-(n-ブタンスルホニル)- $\alpha$ -ジフェニルグリオキシム、ビス-O-(n-ブタンスルホニル)- $\alpha$ -ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス-O-(n-ブタンスルホニル)-2, 3-ペンタンジオングリオキシム、ビス-O-(n-ブタンスルホニル)-2-メチル-3, 4-ペンタンジオングリオキシム、ビス-O-(メタンスルホニル)- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(トリフルオロメタンスルホニル)- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(1, 1, 1-トリフルオロエタンスルホニル)- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(tert-ブタンスルホニル)- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(パーフルオロオクタンスルホニル)- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(シクロヘキサンスルホニル)- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(ベンゼンスルホニル)- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(p-フルオロベンゼンスルホニル)- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(p-tert-ブチルベンゼンスルホニル)- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(キシレンスルホニル)- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(カンファースルホニル)- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム等のグリオキシム誘導体、ビスナフチルスルホニルメタン、ビストリフルオロメチルスルホニルメタン、ビスメチルスルホニルメタン、ビスエチルスルホニルメタン、ビスプロピルスルホニルメタン、ビスイソプロピルスルホニルメタン、ビス-p-トルエンスルホニルメタン、ビスベンゼンスルホニルメタン等のビススルホン誘導体、2-シクロヘキシルカルボニル-2-(p-トルエンスルホニル)プロパン、2-イソプロピルカルボニル-2-(p-トルエンスルホニル)プロパン等の $\beta$ -ケトスルホン誘導体、ジフェニルジスルホン、ジシクロヘキシルジスルホン等のジスルホン誘導体、p-トルエンスルホン酸-2, 6-ジニトロベンジル、p-トルエンスルホン酸-2, 4-ジニトロベンジル等のニトロベンジルスルホネート誘導体、1, 2, 3-トリス(メタンスルホニルオキシ)ベンゼン、1, 2, 3-トリス(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)ベンゼン、1, 2, 3-トリス(p-トルエンスルホニルオキシ)ベンゼン等のスルホン酸エステル誘導体、N-ヒドロキシスクシンイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドトリフルオロメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドエタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド-1-プロパンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド-2-プロパンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド-1-ペンタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド-1-オクタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド-p-トルエンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド-p-メトキシベンゼンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシ

ンイミド-2-クロロエタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドベンゼンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド-2, 4, 6-トリメチルベンゼンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド-1-ナフタレンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド-2-ナフタレンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシ-2-フェニルスルホンイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシマレイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシマレイミドエタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシ-2-フェニルマレイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシグルタルイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシグルタルイミドベンゼンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシフタルイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシフタルイミドベンゼンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシフタルイミドトリフルオロメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシフタルイミド-p-トルエンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシナフタルイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシナフタルイミドベンゼンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシ-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボキシイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシ-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボキシイミドトリフルオロメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシ-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボキシイミド-p-トルエンスルホン酸エステル等のN-ヒドロキシイミド化合物のスルホン酸エステル誘導体等が挙げられるが、トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス(p-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリス(p-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリナフチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(2-ノルボルニル)メチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム、1, 2'-ナフチルカルボニルメチルテトラヒドロチオフェニウムトリフレート等のオニウム塩、ビス(ベンゼンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(sec-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-プロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソプロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン等のジ

アゾメタン誘導体、ビス-O-(p-トルエンスルホニル)- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(n-ブチルスルホニル)- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム等のグリオキシム誘導体、ビスナフチルスルホニルメタン等のビススルホン誘導体、N-ヒドロキシスクシンイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドトリフルオロメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド-1-プロパンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド-2-プロパンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド-1-ペンタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド-p-トルエンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシナフタルイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシナフタルイミドベンゼンスルホン酸エステル等のN-ヒドロキシイミド化合物のスルホン酸エステル誘導体好ましく用いられる。なお、上記酸発生剤は1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。オニウム塩は矩形性向上効果に優れ、ジアゾメタン誘導体及びグリオキシム誘導体は定在波低減効果に優れるため、両者を組み合わせることによりプロファイルの微調整を行うことが可能である。

【0076】上記酸発生剤の添加量は、ベース樹脂100部に対して好ましくは0.1~15部、より好ましくは0.5~8部である。0.1部より少ないと低感度となり、15部より多いと透明性が低下し、レジスト材料の解像性能が低下することがある。

【0077】本発明で使用される有機溶剤としては、ベース樹脂、酸発生剤、塩基性化合物、その他の添加剤等が溶解可能な有機溶剤であればいずれでもよい。このような有機溶剤としては、例えばシクロヘキサノン、メチル-2-n-アミルケトン等のケトン類、3-メトキシブタノール、3-メチル-3-メトキシブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール等のアルコール類、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸エチル、ビルビン酸エチル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、酢酸tert-ブチル、プロピオン酸tert-ブチル、プロピレングリコールモノtert-ブチルエーテルアセテート等のエステル類が挙げられ、これらの1種を単独で又は2種以上を混合して使用することができるが、これらに限定されるものではない。本発明では、これらの有機溶剤の中でもレジスト成分中の酸発生剤の溶解性が最も優れているジエチレングリコールジメチルエーテルや1-エトキシ

ー2-プロパノールの他、安全溶剤であるプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及びその混合溶剤が好ましく使用される。

【0078】有機溶剤の使用量は、ベース樹脂100部に対して200～1,000部、特に400～800部が好適である。

【0079】本発明のレジスト材料には、更に溶解制御剤を添加することができる。溶解制御剤としては、平均分子量が100～1,000、好ましくは150～800で、かつ分子内にフェノール性水酸基を2つ以上有する化合物の該フェノール性水酸基の水素原子を酸不安定基により全体として平均0～100モル%の割合で又は分子内にカルボキシ基を有する化合物の該カルボキシ基

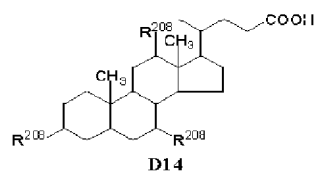
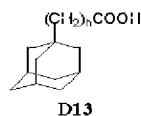
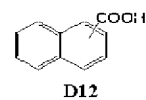
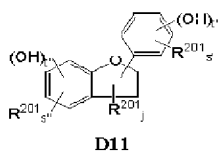
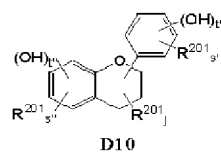
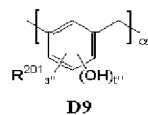
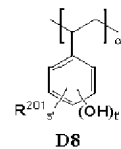
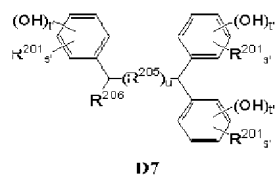
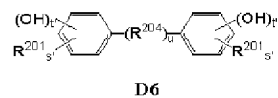
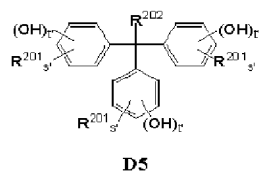
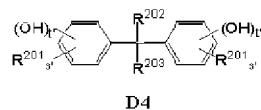
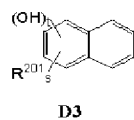
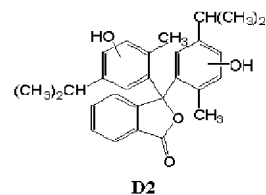
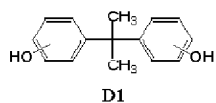
の水素原子を酸不安定基により全体として平均80～100モル%の割合で置換した化合物を配合する。

【0080】なお、フェノール性水酸基又はカルボキシ基の水素原子の酸不安定基による置換率は、平均でフェノール性水酸基又はカルボキシ基全体の0モル%以上、好ましくは30モル%以上であり、その上限は100モル%、より好ましくは80モル%である。

【0081】この場合、かかるフェノール性水酸基を2つ以上有する化合物又はカルボキシ基を有する化合物としては、下記式(D1)～(D14)で示されるものが好ましい。

【0082】

【化17】



(但し、式中 $R^{201}$ 、 $R^{202}$ はそれぞれ水素原子、又は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル基を示す。 $R^{203}$ は水素原子、又は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル基、あるいは $-(R^{207})_hCOOH$ を示す。 $R^{204}$ は $-(CH_2)_i-$  ( $i=2\sim10$ )、炭素数6～10のアリーレン

基、カルボニル基、スルホニル基、酸素原子又は硫黄原子を示す。 $R^{205}$ は炭素数1～10のアルキレン基、炭素数6～10のアリーレン基、カルボニル基、スルホニル基、酸素原子又は硫黄原子を示す。 $R^{206}$ は水素原子、炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキル基、アルケニル基、又はそれぞれ水酸基で置換されたフェニル

基又はナフチル基を示す。 $R^{207}$ は炭素数1～10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。 $R^{208}$ は水素原子又は水酸基を示す。 $j$ は0～5の整数である。 $u$ 、 $h$ は0又は1である。 $s$ 、 $t$ 、 $s'$ 、 $t'$ 、 $s''$ 、 $t''$ はそれぞれ $s+t=8$ 、 $s'+t'=5$ 、 $s''+t''=4$ を満足し、かつ各フェニル骨格中に少なくとも1個の水酸基を有するような数である。 $\alpha$ は式(D8)、(D9)の化合物の分子量を100～1,000とする数である。)

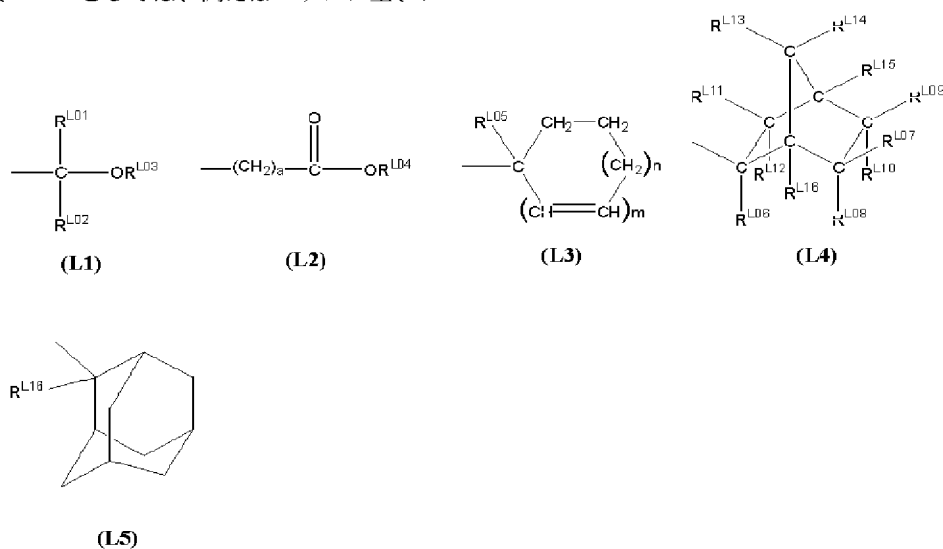
【0083】上記式中 $R^{201}$ 、 $R^{202}$ としては、例えば水素原子、メチル基、エチル基、ブチル基、プロピル基、エチニル基、シクロヘキシル基、 $R^{203}$ としては、例えば $R^{201}$ 、 $R^{202}$ と同様なもの、あるいは $-\text{COOH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{COOH}$ 、 $R^{204}$ としては、例えばエチレン基、フ

エニレン基、カルボニル基、スルホニル基、酸素原子、硫黄原子等、 $R^{205}$ としては、例えばメチレン基、あるいは $R^{204}$ と同様なもの、 $R^{206}$ としては、例えば水素原子、メチル基、エチル基、ブチル基、プロピル基、エチニル基、シクロヘキシル基、それぞれ水酸基で置換されたフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

【0084】ここで、溶解制御剤の酸不安定基としては、下記一般式(L1)～(L5)で示される基、炭素数4～20の三級アルキル基、各アルキル基の炭素数がそれぞれ1～6のトリアルキルシリル基、炭素数4～20のオキソアルキル基等が挙げられる。

【0085】

【化18】



【0086】ここで、 $R^{L01} \sim R^{L16}$ 、 $a$ 、 $m$ 、 $n$ の定義及び具体例は上記と同様である。

【0087】上記溶解制御剤の配合量は、ベース樹脂100部に対し、0～50部、好ましくは5～50部、より好ましくは10～30部であり、単独又は2種以上を混合して使用できる。配合量が5部に満たないと解像性の向上がない場合があり、50部を超えるとパターンの膜減りが生じ、解像度が低下する場合がある。

【0088】なお、上記のような溶解制御剤は、フェノール性水酸基又はカルボキシ基を有する化合物に対し、有機化学的処方を用いて酸不安定基を導入することにより合成される。

【0089】更に、本発明のレジスト材料には、分子内に $\equiv\text{C}-\text{COOH}$ で示される基を有する化合物を配合することができる。

【0090】分子内に $\equiv\text{C}-\text{COOH}$ で示される基を有

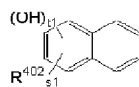
する化合物としては、例えば下記I群及びII群から選ばれる1種又は2種以上の化合物を使用することができるが、これらに限定されるものではない。本成分の配合により、レジストのPED安定性が向上し、窒化膜基板上でのエッジラフネスが改善されるのである。

【I群】下記一般式(A1)～(A10)で示される化合物のフェノール性水酸基の水素原子の一部又は全部を $-\text{R}^{401}-\text{COOH}$  ( $\text{R}^{401}$ は炭素数1～10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基)により置換してなり、かつ分子中のフェノール性水酸基(C)と $\equiv\text{C}-\text{COOH}$ で示される基(D)とのモル比率が $\text{C}/(\text{C}+\text{D})=0.1 \sim 1.0$ である化合物。

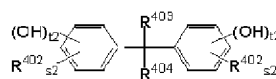
【II群】下記一般式(A11)～(A15)で示される化合物。

【0091】

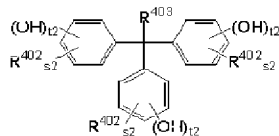
【化19】



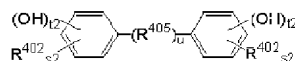
A1



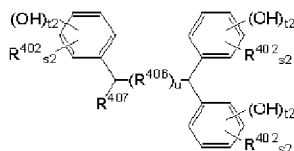
A2



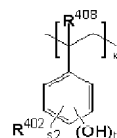
A3



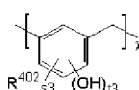
A4



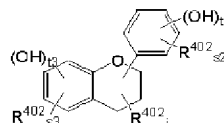
A5



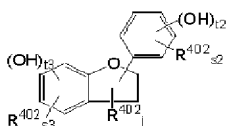
A6



A7



A8



A9



A10

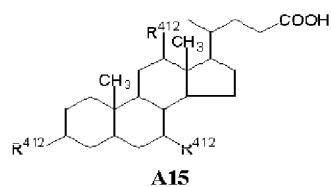
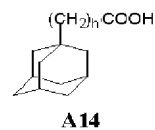
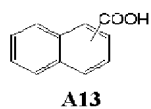
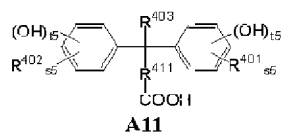
(但し、式中 $R^{408}$ は水素原子又はメチル基を示す。 $R^{402}$ 、 $R^{403}$ はそれぞれ水素原子又は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル基を示す。 $R^{404}$ は水素原子又は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル基、あるいは $-(R^{409})_h-COOR'$ 基( $R'$ は水素原子又は $-R^{409}-COOH$ )を示す。 $R^{405}$ は $-(CH_2)_i-$ ( $i=2\sim10$ )、炭素数6～10のアリーレン基、カルボニル基、スルホニル基、酸素原子又は硫黄原子を示す。 $R^{406}$ は炭素数1～10のアルキレン基、炭素数6～10のアリーレン基、カルボニル基、スルホニル基、酸素原子又は硫黄原子を示す。 $R^{407}$ は水素原子又は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキル基、アルケニル基、それぞれ水酸基で置換されたフェニル基又はナフチル基を示す。 $R^{409}$ は炭素数1～10の直鎖状又は分岐状のアル

キレン基を示す。 $R^{410}$ は水素原子又は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル基又は $-R^{411}-COOH$ 基を示す。 $R^{411}$ は炭素数1～10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。 $j$ は0～5の整数である。 $u$ 、 $h$ は0又は1である。 $s1$ 、 $t1$ 、 $s2$ 、 $t2$ 、 $s3$ 、 $t3$ 、 $s4$ 、 $t4$ はそれぞれ $s1+t1=8$ 、 $s2+t2=5$ 、 $s3+t3=4$ 、 $s4+t4=6$ を満足し、かつ各フェニル骨格中に少なくとも1個の水酸基を有するような数である。 $\kappa$ は式(A6)の化合物を重量平均分子量1,000～5,000とする数である。 $\lambda$ は式(A7)の化合物を重量平均分子量1,000～10,000とする数である。)

【0092】

【化20】





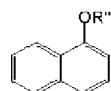
( $R^{402}$ 、 $R^{403}$ 、 $R^{411}$ は上記と同様の意味を示す。 $R^{412}$ は水素原子又は水酸基を示す。 $s_5$ 、 $t_5$ は、 $s_5 \geq 0$ 、 $t_5 \geq 0$ で、 $s_5 + t_5 = 5$ を満足する数である。 $h'$ は0又は1である。)

【0093】本成分として、具体的には下記一般式A I

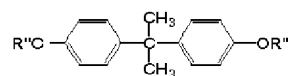
ー1～14及びA I Iー1～10で示される化合物を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0094】

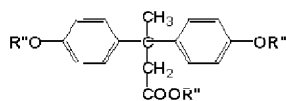
【化21】



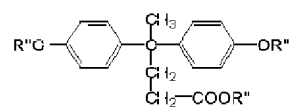
AI-1



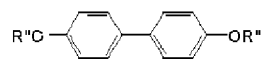
AI-2



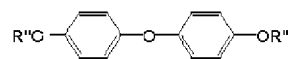
AI-3



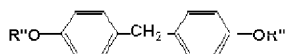
AI-4



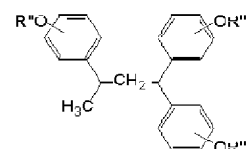
AI-5



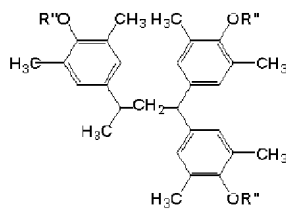
AI-6



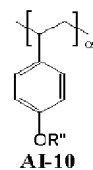
AI-7



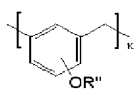
AI-8



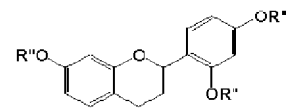
AI-9



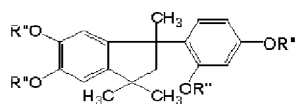
AI-10



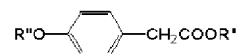
AI-11



AI-12



AI-13

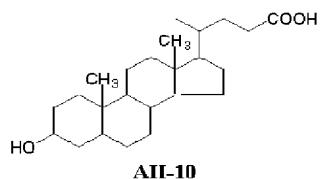
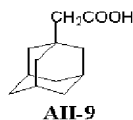
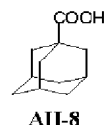
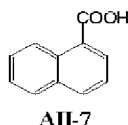
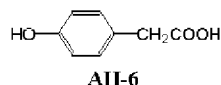
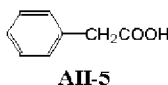
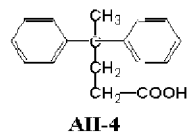
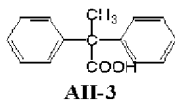
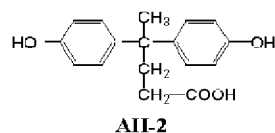
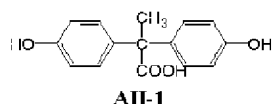


AI-14

( R' ' は水素原子又は CH<sub>2</sub>COOH 基を示し、各化合物において R' ' の 10 ~ 100 モル% は CH<sub>2</sub>COOH 基である。α、κ は上記と同様の意味を示す。)

【 0095 】

【 化 22 】



【0096】なお、上記分子内に $\equiv\text{C}-\text{COOH}$ で示される基を有する化合物は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0097】ネガ型レジスト材料に添加する架橋剤としては、分子内に2個以上のヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基、エポキシ基又はビニルエーテル基を有する化合物が挙げられ、置換グリコールウリル誘導体、尿素誘導体、ヘキサ(メトキシメチル)メラミン等が好適に用いられる。例えば、N, N, N', N'-テトラメトキシメチル尿素とヘキサメチルメラミン、テトラヒドロキシメチル置換グリコールウリル類及びテトラメトキシメチルグリコールウリルのようなテトラアルコキシメチル置換グリコールウリル類、置換及び非置換のビスヒドロキシメチルフェノール類、ビスフェノールA等のフェノール性化合物とエピクロロヒドリン等の縮合物が挙げられる。特に好適な架橋剤は、1, 3, 5, 7-テトラメトキシメチルグリコールウリルなどの1, 3, 5, 7-テトラアルコキシメチルグリコールウリル又は1, 3, 5, 7-テトラヒドロキシメチルグリコールウリル、2, 6-ジヒドロキシメチルp-クレゾール、2, 6-ジヒドロキシメチルフェノール、2, 2', 6, 6'-テトラヒドロキシメチルビスフェノールA、及び

1, 4-ビス-[2-(2-ヒドロキシプロピル)]-ベンゼン、N, N, N', N'-テトラメトキシメチル尿素とヘキサメトキシメチルメラミン等が挙げられる。添加量は任意であるが、レジスト材料中の全固形分100部に対して1~25部、好ましくは5~20部である。これらは単独でも2種以上併用して添加してもよい。

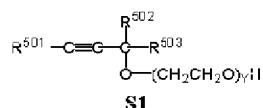
【0098】上記分子内に $\equiv\text{C}-\text{COOH}$ で示される基を有する化合物の添加量は、ベース樹脂100部に対して0~5部、好ましくは0.1~5部、より好ましくは0.1~3部、更に好ましくは0.1~2部である。5部より多いとレジスト材料の解像性が低下する場合がある。

【0099】更に、本発明のレジスト材料には、添加剤としてアセチレンアルコール誘導体を配合することができる。これにより保存安定性を向上させることができる。

【0100】アセチレンアルコール誘導体としては、下記一般式(S1)、(S2)で示されるものを好適に使用することができる。

【0101】

【化23】



(式中、 $\text{R}^{501}$ 、 $\text{R}^{502}$ 、 $\text{R}^{503}$ 、 $\text{R}^{504}$ 、 $\text{R}^{505}$ はそれぞれ水素原子、又は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、X、Yは0又は正数を示し、 $0 \leq X \leq 30$ 、 $0 \leq Y \leq 30$ 、 $0 \leq X+Y \leq 40$ を満足する。)

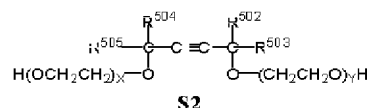
【0102】アセチレンアルコール誘導体として好ましくは、サーフィノール61、サーフィノール82、サーフィノール104、サーフィノール104E、サーフィノール104H、サーフィノール104A、サーフィノールTG、サーフィノールPC、サーフィノール440、サーフィノール465、サーフィノール485 (Air Products and Chemicals Inc. 製)、サーフィノールE1004 (日信化学工業(株) 製) 等が挙げられる。

【0103】上記アセチレンアルコール誘導体の添加量は、レジスト材料100重量%中0.01～2重量%、より好ましくは0.02～1重量%である。0.01重量%より少ないと塗布性及び保存安定性の改善効果が十分に得られない場合があり、2重量%より多いとレジスト材料の解像性が低下する場合がある。

【0104】本発明のレジスト材料には、上記成分以外に任意成分として塗布性を向上させるために慣用されている界面活性剤を添加することができる。なお、任意成分の添加量は、本発明の効果を妨げない範囲で通常量とすることができる。

【0105】ここで、界面活性剤としては非イオン性のものが好ましく、パーフルオロアルキルポリオキシエチレンエタノール、フッ素化アルキルエステル、パーフルオロアルキルアミンオキサイド、パーフルオロアルキルEO付加物、含フッ素オルガノシロキサン系化合物等が挙げられる。例えばフロラード「FC-430」、「FC-431」(いずれも住友スリーエム(株) 製)、サーフロン「S-141」、「S-145」(いずれも旭硝子(株) 製)、ユニダイン「DS-401」、「DS-403」、「DS-451」(いずれもダイキン工業(株) 製)、メガファック「F-8151」(大日本インキ工業(株) 製)、「X-70-092」、「X-70-093」(いずれも信越化学工業(株) 製)等を挙げることができる。好ましくは、フロラード「FC-430」(住友スリーエム(株) 製)、「X-70-093」(信越化学工業(株) 製)が挙げられる。

【0106】本発明のレジスト材料を使用してパターンを形成するには、公知のリソグラフィ技術を採用して行うことができ、例えばシリコンウエハー等の基板上にスパインコーティング等の手法で膜厚が0.3～2.0 $\mu\text{m}$ となるように塗布し、これをホットプレート上で60



～150℃、1～10分間、好ましくは80～130℃、1～5分間プリベークする。次いで目的のパターンを形成するためのマスクを上記のレジスト膜にかざし、ArFエキシマレーザーを露光量1～100mJ/cm<sup>2</sup>程度、好ましくは5～50mJ/cm<sup>2</sup>程度となるように照射した後、ホットプレート上で60～150℃、1～5分間、好ましくは80～130℃、1～3分間ポストエクスポージャーベーク(PEB)する。更に、0.1～5%、好ましくは2～3%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)等のアルカリ水溶液の現像液を用い、5秒～3分間、好ましくは10秒～2分間、浸漬(dip)法、バドル(puddle)法、スプレー(spray)法等の常法により現像することにより基板上に目的のパターンが形成される。なお、上記範囲を上限及び下限から外れる場合は、目的のパターンを得ることができない場合がある。

#### 【0107】

【発明の効果】本発明のレジスト材料は、特にArFエキシマレーザーリソグラフィにおいて、感度、解像性に優れ、また厚膜化が可能なためエッチングにも有利であるために、微細でしかも基板に対して垂直なパターンを容易に形成することができるという特徴を有する。

#### 【0108】

【実施例】以下、実施例及び比較例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に制限されるものではない。

【0109】[実施例] 下記塩基性化合物、下記式で示されるスルホニウム塩(PAG1～8)を酸発生剤として、また下記式で示されるポリマー(Polymer1～10)をベース樹脂として使用し、下記式で示される溶解制御剤(DRR1～4)、下記式で示される分子内に $\text{C}\equiv\text{C}-\text{COOH}$ で示される基を有する化合物(ACC1、2)、架橋剤(Crosslinker1)を表1～3に示す組成でFC-430(住友スリーエム(株) 製)0.01重量%を含む溶媒中に溶解してレジスト材料を調合し、更に各組成物を0.2 $\mu\text{m}$ のテフロン(登録商標)製フィルターで濾過することにより、レジスト液をそれぞれ調製した。

【0110】アミン1：3-クイヌクリジン(1-アザビシクロ[2.2.2]オクタン)

アミン2：3-クイヌクリジノール(1-アザビシクロ[2.2.2]オクタン-3-オール)

アミン3：3-クイヌクリジノール-n-ブチル(1-アザビシクロ[2.2.2]オクタン-3-n-ブトキシ)

アミン4：3-クイヌクリジノン(1-アザビシクロ

[ 2. 2. 2 ] オクタン-3-オン)

アミン5: ルピニン (オクタヒドロキシキノリジン-1-メタノール)

アミン6: トロピン

アミン7: 1-アゾニアプロペランヒドロキシド (テトラヒドロ-1H, 5H-4, 7a-プロボパノピロリジ

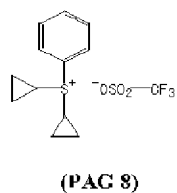
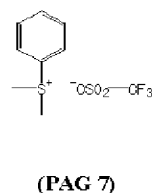
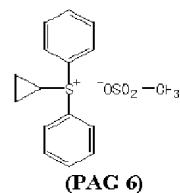
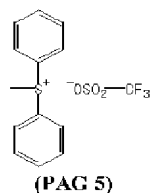
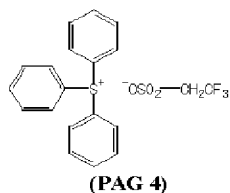
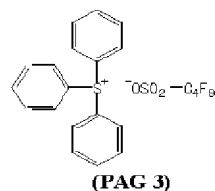
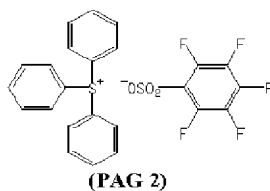
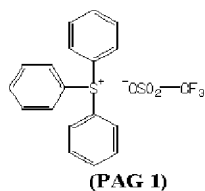
ニウムヒドロキシド)

アミン8: (1s, 4s) - (+) - 2-アザ-5-オキザビシクロ[2. 2. 1]ヘプタン

アミン9: デカヒドロキノリン

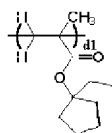
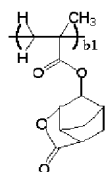
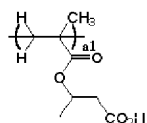
【0111】

【化24】

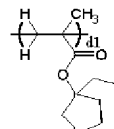
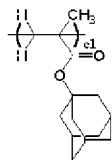
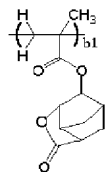
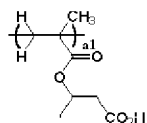


【0112】

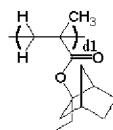
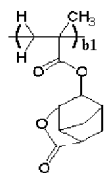
【化25】



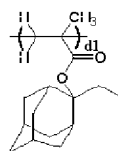
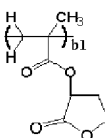
(Polymer 1)  
(a1=0.10, b1=0.20, d1=0.70, Mw=9,200)



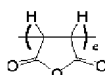
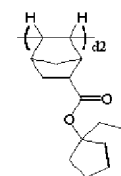
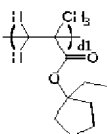
(Polymer 2)  
(a1=0.10, b1=0.20, c1=0.30, d1=0.40,  
Mw=10,300)



(Polymer 3)  
(b1=0.50, d1=0.50, Mw=11,800)



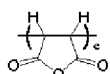
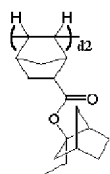
(Polymer 4)  
(b1=0.40, d1=0.60, Mw=8,800)



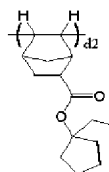
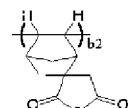
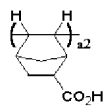
(Polymer 5)  
(d1=0.30, d2=0.35, e=0.35, Mw=10,500)

【0113】

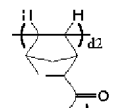
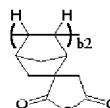
【化26】



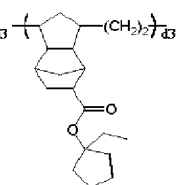
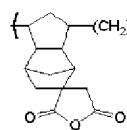
(Polymer 6)  
(d2=0.50, c=0.50, Mw=8,300)



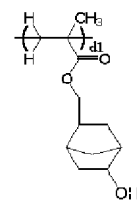
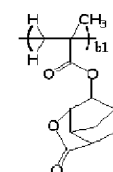
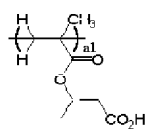
(Polymer 7)  
(a2=0.10, b2=0.30, d2=0.60, Mw=27,600)



(Polymer 8)  
(b2=0.40, d2=0.60, Mw=18,300)

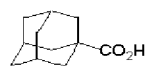


(Polymer 9)  
(b3=0.40, d3=0.60, Mw=29,100)



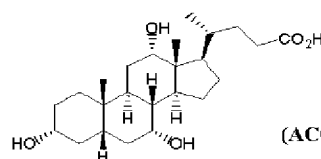
(Polymer 10)  
(a1=0.20, b1=0.40, d1=0.40, Mw=12,100)

【 0 1 1 4 】



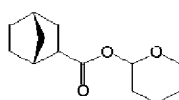
(ACC 1)

【 化 2 7 】



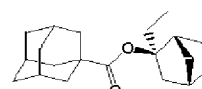
(ACC 2)

【 0 1 1 5 】

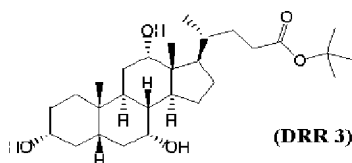


(DRR 1)

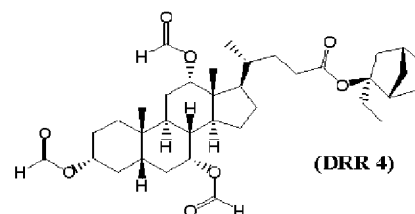
【 化 2 8 】



(DRR 2)



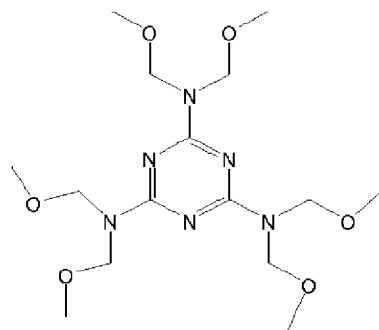
(DRR 3)



(DRR 4)

【 0 1 1 6 】

【 化 2 9 】



Crosslinker 1

【0117】DUV-30（ブリューワーサイエンス社製）を160nmの厚みでシリコンウエハー上に成膜した基板上にレジスト溶液をスピコートした。次いで、この基板をホットプレートを用いて100℃で90秒間ベークして400nmの厚みにした。これをArFエキシマレーザー露光装置（リソテックジャパン社製ARFES3000）及びArFエキシマレーザースキャナー（ニコン社製、S302A NA=0.60 σ0.75通常露光、Crマスク）を用いて露光し、110℃で90秒間ベーク（PEB）を施し、2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの水溶液で60秒間現像を行い、純水でリンス、スピンドライによって乾燥させた。

【0118】レジストの評価は以下の項目について行った。まず、エキシマレーザー露光装置を用いて感度（Eth、mJ/cm<sup>2</sup>）を求めた。次に、ArFエキシマレーザースキャナーで0.20μmのラインアンドスペースを1:1で解像する露光量を最適露光量（Eop、mJ/cm<sup>2</sup>）として、この露光量における分離しているラインアンドスペースの最小線幅（μm）を評価レジストの解像度とした。解像したレジストパターンの断面

形状は、走査型電子顕微鏡（日立製作所S-4100）を用いて観察した。なお、感度の評価はArFエキシマレーザー露光装置を用いて全てのレジストについて行い、解像性の評価はArFエキシマレーザースキャナーを用いて一部のレジストについて行った。各レジストの組成及び評価結果を表1、2に示す。なお、表1～3において、溶剤は下記の通りである。

PGMEA：プロピレングリコールメチルエーテルアセテート

CyHO：シクロヘキサノン

PG/EL：PGMEA70%と乳酸エチル30%の混合溶剤

【0119】〔比較例〕比較のため、下記に示されるアミンを添加した場合について、レジストにした際の感度及び解像性の評価を行った。

アミン10：キノリン

アミン11：ピリジン

アミン12：プロトンスポンジ

アミン13：DBN（1，5-ジアザビシクロ〔4.3.0〕-5-ノネン）

アミン14：DBU（1，8-ジアザビシクロ〔5.4.0〕-7-ウンデカン）

アミン15：（1s，4s）-（+）-2，5-ジアザビシクロ〔2.2.1〕ヘプタン

アミン16：1，4-ジアザビシクロ〔2.2.2〕オクタン

各レジストの組成及び評価結果を表3に示す。

【0120】表1～3の結果より、本発明の塩基性化合物を添加したレジスト材料が従来品に比べ高感度及び高解像性であることが確認された。

【0121】

【表1】



実施例	樹脂	酸発生剤	溶解制御剤 架橋剤	塩基性化合物	溶剤	感度	解像度	形状
1	Polymer 1 (80)	PAG 1 (1)		Amine 1 (0.30)	PGMEA (480)	10.0	0.13	矩形
2	Polymer 1 (80)	PAG 1 (1)		Amine 2 (0.30)	PGMEA (480)	8.9	0.13	矩形
3	Polymer 1 (80)	PAG 1 (1)		Amine 3 (0.30)	PGMEA (480)	7.5	0.13	矩形
4	Polymer 1 (80)	PAG 1 (1)		Amine 4 (0.30)	PGMEA (480)	8.7	0.13	矩形
5	Polymer 1 (80)	PAG 1 (1)		Amine 5 (0.30)	PGMEA (480)	8.8	0.13	矩形
6	Polymer 1 (80)	PAG 1 (1)		Amine 6 (0.30)	PGMEA (480)	6.8	0.14	矩形
7	Polymer 1 (80)	PAG 1 (1)		Amine 7 (0.30)	PGMEA (480)	8.5	0.14	矩形
8	Polymer 1 (80)	PAG 1 (1)		Amine 8 (0.30)	PGMEA (480)	8.8	0.14	矩形
9	Polymer 1 (80)	PAG 1 (1)		Amine 9 (0.30)	PGMEA (480)	9.1	0.14	矩形
10	Polymer 1 (80)	PAG 2 (1)		Amine 3 (0.30)	PGMEA (480)	8.3	-	-
11	Polymer 1 (80)	PAG 3 (1)		Amine 3 (0.30)	PGMEA (480)	9.0	0.13	矩形
12	Polymer 1 (80)	PAG 4 (1)		Amine 3 (0.30)	PGMEA (480)	8.5	-	-
13	Polymer 1 (80)	PAG 5 (1.3)		Amine 3 (0.30)	PGMEA (480)	6.2	0.13	矩形
14	Polymer 1 (80)	PAG 6 (1.3)		Amine 3 (0.30)	PGMEA (480)	6.8	-	-
15	Polymer 1 (80)	PAG 7 (1.8)		Amine 3 (0.30)	PGMEA (480)	4.9	0.13	矩形
16	Polymer 1 (80)	PAG 8 (1.8)		Amine 3 (0.30)	PGMEA (480)	5.5	-	-
17	Polymer 1 (80)	PAG 3 (1)		Amine 3 (0.30)	OyHO (560)	9.2	0.13	矩形
18	Polymer 2 (80)	PAG 3 (1)		Amine 3 (0.30)	OyHO (560)	9.8	-	-
19	Polymer 3 (80)	PAG 3 (1)		Amine 3 (0.30)	OyHO (560)	8.0	0.13	矩形
20	Polymer 4 (80)	PAG 3 (1)		Amine 3 (0.30)	OyHO (560)	8.5	0.13	矩形

【0122】

【表2】

実施例	樹脂	酸発生剤	溶解制御剤 架橋剤	塩基性化合物	溶剤	感度	解像度	形状
21	Polymer 5 (80)	PAG 3 (1)		Amine 3 (0.30)	CyHO (580)	8.2	0.13	矩形
22	Polymer 6 (80)	PAG 3 (1)		Amine 3 (0.30)	CyHO (580)	10.0	-	-
23	Polymer 7 (80)	PAG 3 (1)		Amine 3 (0.30)	CyHO (580)	9.4	0.15	矩形
24	Polymer 8 (80)	PAG 3 (1)		Amine 3 (0.30)	CyHO (580)	8.0	-	-
25	Polymer 9 (80)	PAG 3 (1)		Amine 3 (0.30)	CyHO (580)	7.5	-	-
26	Polymer 10 (80)	PAG 1 (1)	Crosslinker 1 (20)	Amine 3 (0.30)	PGMEA (480)	6.0	0.18	矩形
27	Polymer 6 (64)	PAG 3 (1)	DRR 1 (16)	Amine 3 (0.30)	PG/EL (480)	9.0	-	-
28	Polymer 6 (64)	PAG 3 (1)	DRR 2 (16)	Amine 3 (0.30)	PG/EL (480)	8.5	-	-
29	Polymer 6 (64)	PAG 3 (1)	DRR 3 (16)	Amine 3 (0.30)	PG/EL (480)	8.8	-	-
30	Polymer 6 (64)	PAG 3 (1)	DRR 4 (16)	Amine 3 (0.30)	PG/EL (480)	8.2	0.14	矩形
31	Polymer 6 (80)	PAG 3 (1)	ACC 1 (2)	Amine 3 (0.30)	CyHO (580)	7.8	-	-
32	Polymer 6 (80)	PAG 3 (1)	ACC 2 (2)	Amine 3 (0.30)	CyHO (580)	7.7	-	-
33	Polymer 8 (64)	PAG 6 (1)	DRR 4 (16)	Amine 3 (0.30)	PGMEA (480)	7.2	-	-
34	Polymer 3 (40) Polymer 6 (40)	PAG 3 (1)		Amine 3 (0.30)	PG/EL (480)	9.3	-	-
35	Polymer 4 (40) Polymer 6 (40)	PAG 3 (1)		Amine 3 (0.30)	PG/EL (480)	9.5	-	-
36	Polymer 6 (40) Polymer 8 (40)	PAG 1 (1)		Amine 3 (0.30)	CyHO (580)	9.6	-	-

【 0 1 2 3 】

【 表 3 】

比較例	樹脂	酸発生剤	溶解制御剤	塩基性化合物	溶剤	感度	解像度	形状
1	Polymer 1 (80)	PAG 1 (1)		Amine 10 (0.30)	PGMEA (480)	15.0	0.18	テーパ- 形状
2	Polymer 1 (80)	PAG 1 (1)		Amine 11 (0.30)	PGMEA (480)	16.0	0.18	テーパ- 形状
3	Polymer 1 (80)	PAG 1 (1)		Amine 12 (0.30)	PGMEA (480)	18.0	0.16	テーパ- 形状
4	Polymer 1 (80)	PAG 1 (1)		Amine 13 (0.30)	PGMEA (480)	18.5	0.18	テーパ- 形状
5	Polymer 1 (80)	PAG 1 (1)		Amine 14 (0.30)	PGMEA (480)	17.8	0.18	テーパ- 形状
6	Polymer 1 (80)	PAG 1 (1)		Amine 15 (0.30)	PGMEA (480)	28.6	0.17	テーパ- 形状
7	Polymer 1 (80)	PAG 1 (1)		Amine 16 (0.30)	PGMEA (480)	30.3	0.17	テーパ- 形状

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
H 0 1 L 21/027

識別記号

F I  
H 0 1 L 21/30

(参考)

5 0 2 R

(72)発明者 長谷川 幸士  
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1  
信越化学工業株式会社合成技術研究所内(72)発明者 西 恒寛  
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1  
信越化学工業株式会社合成技術研究所内

(72)発明者 渡辺 武

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1  
信越化学工業株式会社合成技術研究所内

Fターム(参考) 2H025 AA03 AB16 AC04 AC06 AC08  
AD03 BE00 BE07 BE10 BF02  
CB10 CB14 CB43 CB45 CC03  
CC20  
4J002 AA001 AA031 BG011 BH021  
BK001 CE001 EC037 ED027  
EE037 EF118 EH037 EH157  
EN018 EN058 EN098 EN118  
EP018 EQ016 ES016 EU028  
EU048 EU078 EU118 EU128  
EU138 EU148 EU228 EU238  
EV088 EV216 EV246 EV328  
FD206 FD207 FD208 GP03